

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-152655

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl.

H01M 2/10

C08G 18/40

C08K 3/04

C08L 75/04

(21)Application number : 2002-317689

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2002

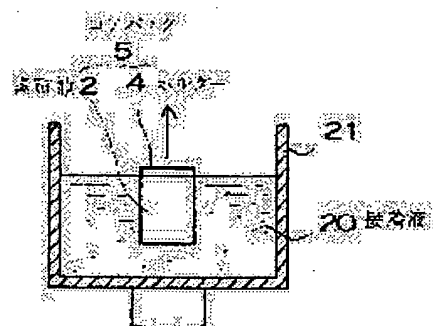
(72)Inventor : WATABE KOJI  
ARAYA HIROTAKE

## (54) BATTERY PACK AND ITS MANUFACTURING METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery pack, and its manufacturing method, which can be mass-produced efficiently at low cost with a high yield with the use of a simple manufacturing device, with its surface of a uniform film thickness even with errors in outer shapes of unit cells, and which can be insulated by being covered with a thin plastic protection film.

**SOLUTION:** In the battery pack, polyurethane emulsion containing a reaction product obtained by emulsifying and dispersing an intermediate product produced from an A compound made of an organic diisocyanate, a B1 compound made of a polyol mixture having at least an average functional group larger than 2.05, and a B2 compound having one hydrophilic center and at least two active hydrogen groups in water, is coated on the surface of the unit cells 2, and a plastic protective film 1 is adhered thereon.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-152655

(P2004-152655A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01M 2/10

C08G 18/40

C08K 3/04

C08L 75/04

F1

H01M 2/10

C08G 18/40

C08K 3/04

C08L 75/04

E

テーマコード(参考)

4J002

4J034

5H040

審査請求 未請求 請求項の数 28 OL (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2002-317689(P2002-317689)

(22) 出願日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(74) 代理人 100074354

弁理士 豊栖 康弘

(72) 発明者 渡部 厚司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 新家 広高

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内Fターム(参考) 4J002 CK021 CK031 CK041 CK051 DA036  
FD096

最終頁に続く

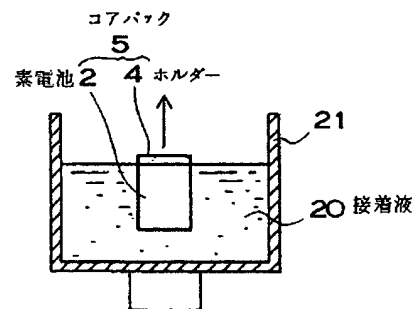
(54) 【発明の名称】 パック電池とその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留で多量生産する。素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚で、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁する。

【解決手段】パック電池は、有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池2の表面に塗布してプラスチック保護膜1を接着している。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池(2)の表面に塗布してプラスチック保護膜(1)を接着しているパック電池。

## 【請求項2】

出力端子(3)を定位置に装着しているホルダー(4)を素電池(2)の端部に固定しており、ホルダー(4)の外周面を素電池(2)の外周面に沿う形状として、素電池(2)の外周面からホルダー(4)の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布して、素電池(2)とホルダー(4)の外周面にプラスチック保護膜(1)を接着して、プラスチック保護膜(1)でもってホルダー(4)と素電池(2)を境界部分で連結している請求項1に記載されるパック電池。

## 【請求項3】

ホルダー(4)を素電池(2)に接着して固定している請求項2に記載されるパック電池。

## 【請求項4】

ホルダー(4)をリベット(11)を介して素電池(2)に固定している請求項2に記載されるパック電池。

## 【請求項5】

ホルダー(4)と素電池(2)との間に保護素子(14)を配設している請求項2に記載されるパック電池。

## 【請求項6】

B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基以上のポリオールのポリオール混合物である請求項1に記載されるパック電池。

## 【請求項7】

B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が2.05~2.6である請求項1に記載されるパック電池。

## 【請求項8】

3官能基ポリオールの分子量が、2官能基ポリオールの分子量よりも少ない請求項6又は7に記載されるパック電池。

## 【請求項9】

ポリウレタンエマルジョンに顔料を添加している請求項1に記載されるパック電池。

## 【請求項10】

顔料がカーボンブラックである請求項9に記載されるパック電池。

## 【請求項11】

カーボンブラックを添加しているポリウレタンエマルジョンにレーザーを照射して、文字、図形、記号等を表示している請求項10に記載されるパック電池。

## 【請求項12】

ポリウレタンエマルジョンにチキソ材が添加されてなる請求項1に記載されるパック電池。

## 【請求項13】

有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池(2)の表面に塗布し、塗布されたポリウレタンエマルジョンを硬化させて素電池(2)の表面をプラスチック保護膜(1)で被覆するパック電池の製造方法。

## 【請求項14】

素電池(2)をポリウレタンエマルジョンに浸漬して表面にポリウレタンエマルジョンを塗布する請求項13に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項15】

ローラーで素電池(2)の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布する請求項13に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項16】

出力端子(3)を定位置に装着すると共に、外周面を素電池(2)の外周面に沿う形状としているホルダー(4)を素電池(2)の端部に装着した後、素電池(2)の外周面からホルダー(4)の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布して、素電池(2)とホルダー(4)の外周面にプラスチック保護膜(1)を接着して、プラスチック保護膜(1)でもってホルダー(4)と素電池(2)を境界部分で連結する請求項13に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項17】

ホルダー(4)を素電池(2)に接着して固定している請求項16に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項18】

ホルダー(4)をリベット(11)を介して素電池(2)に固定している請求項16に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項19】

B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基以上のポリオールのポリオール混合物である請求項13に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項20】

B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が2.05~2.6である請求項13に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項21】

ポリウレタンエマルジョンに顔料を添加する請求項13に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項22】

出力端子(3)を定位置に装着すると共に、外周面を素電池(2)の外周面に沿う形状としているホルダー(4)を素電池(2)の端部に装着して電池のコアパック(5)とするコアパック組立工程と、

チキソ材を添加してなる接着液(20)に応力を加えて液状とし、この液状の接着液(20)に少なくともホルダー(4)の一部と素電池(2)とを浸漬して素電池(2)の外周面からホルダー(4)の外周面まで接着液(20)を塗布し、この素電池(2)とホルダー(4)の外周面に接着液(20)を塗布し、この接着液(20)を硬化させてなるプラスチック保護膜(1)でもって、素電池(2)の表面を被覆すると共に、ホルダー(4)を素電池(2)に連結するパック電池の製造方法。

【請求項23】

接着液(20)が、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤である請求項22に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項24】

接着液(20)が、有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンである請求項22に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項25】

B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基以上のポリオールのポリオール混合物である請求項24に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項26】

B 1 化合物が、2 官能基ポリオールと 3 官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が 2.05 ~ 2.6 である請求項 2 4 に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項 2 7】

3 官能基ポリオールの分子量が、2 官能基ポリオールの分子量よりも少ない請求項 2 5 又は 2 6 に記載されるパック電池の製造方法。

【請求項 2 8】

ポリウレタンエマルジョンに顔料を添加する請求項 2 4 に記載されるパック電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、パック電池とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のパック電池は、素電池を外装ケースに入れた構造である。外装ケースは素電池の金属ケースを絶縁して保護する。このパック電池は、プラスチックを成形して製作している外装ケースに素電池を入れて製作される。この構造は製造工数が多くなって、製造コストが高くなる。近年、外装ケースを成形する工程で、素電池を外装ケースにインサートする製造方法が開発されている。このパック電池は、特許文献 1 に記載される。このパック電池は、外装ケースとなる樹脂成形部を成形する金型に、ホルダーと素電池を連結している電池のコアパックを仮り止めし、成形される外装ケースにインサートして固定する。このパック電池は、コアパックを、別に成形している外装ケースに入れて組み立てる必要がない。このため能率よく多量生産できる。

【0003】

【特許文献 1】

特開 2000-315483 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このパック電池を現実に製造するとなると、設備コストが高くなると共に、電池のコアパックを金型の定位置に正確に仮り止めするのに手間がかかり、また、歩留が悪くなる欠点もある。設備コストが高くなるのは、コアパックを定位置に正確に移動しないように仮り止めすることに加えて、外装ケースを成形した後は速やかに外すことができるようにする複雑な金型と、これを駆動する機構を必要とするからである。また、仮り止めに手間がかかるのは、開いた金型の特定の位置にコアパックを確実に装着するからである。また、歩留が悪くなるのは、外装ケースを成形するプラスチックが射出圧で不要な部分に侵入し、あるいは必要な部分に熔融状態のプラスチックを正確に注入できないことがあるからである。

【0005】

さらに、外装ケースを成形する工程で電池のコアパックの一部をインサートしてパック電池を製造する方法は、素電池の表面を外装ケースで被覆するのが難しい。とくに、素電池の表面を薄い外装ケースで被覆するのが極めて難しい。それは、素電池の厚さに誤差があり、しかもこの誤差が部分的に異なるからである。たとえば薄型電池は、両面を完全な平面状にはできない。たとえば、薄型電池の中央部分が突出ように湾曲していると、中央部分が周縁部分よりも厚くなる。この素電池を、両面を被覆する外装ケースを成形するための金型の成形室に仮り止めして熔融状態のプラスチックを注入すると、薄型電池の厚い部分で外装ケースが薄くなり、あるいは薄型電池表面の一部が外装ケースの外部に表出して不良品になってしまう。この弊害は、薄型電池の両面を被覆する外装ケースを厚く成形して解消できるように思われるが、現実には外装ケースを厚くできない。それは、外装ケースを厚くするとパック電池全体が厚くなるからである。素電池は、外形を小さくして充電容量を大きくするために究極の技術が要求される。この状態で製造された素電池を、厚い

外装ケースを入れてパック電池の外形を大きくすることはできない。このため、外装ケースに電池のコアパックをインサートして製造されるパック電池は、外装ケースで薄型電池の両面を絶縁しない。素電池の両面は、表面にラベルを接着して絶縁している。このようにラベルを接着すると、ラベル代とこれを接着するコストがかかって製造コストが高くなってしまう。

#### 【0006】

本発明は、従来のパック電池が有するこのような欠点を解決することを目的に開発されたものである。本発明の重要な目的は、簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留で多量生産できるパック電池とその製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の大切な目的は、素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚であって、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁できるパック電池とその製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のパック電池は、素電池2の表面にプラスチック保護膜1を接着している。このプラスチック保護膜1は、素電池2の表面に塗布したポリウレタンエマルジョンを硬化させて設けられる。このポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むものである。

#### 【0008】

本発明のパック電池は、出力端子3を定位置に装着しているホルダー4を素電池2の端部に固定することができる。このパック電池は、ホルダー4の外周面を素電池2の外周面に沿う形状として、素電池2の外周面からホルダー4の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布し、素電池2とホルダー4の外周面にプラスチック保護膜1を接着して、プラスチック保護膜1でもってホルダー4と素電池2とを境界部分で連結することができる。ホルダー4は、素電池2に接着して固定することができる。ホルダー4は、リベット11を介して素電池2に固定することもできる。ホルダー4と素電池2との間に保護素子14を配設することもできる。

#### 【0009】

平均官能基を2.05以上とするポリオール混合物であるB1化合物は、2官能基ポリオールと3官能基以上のポリオールのポリオール混合物で生成することができる。このB1化合物は、好ましくは、2官能基ポリオールと3官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が2.05～2.6である。さらに、B1化合物は、好ましくは、3官能基ポリオールの分子量を、2官能基ポリオールの分子量よりも少ないものとする。

#### 【0010】

ポリウレタンエマルジョンには、顔料を添加することができる。この顔料はブラックカーボンとすることができる。さらに、本発明のパック電池は、カーボンブラックを添加しているポリウレタンエマルジョンにレーザーを照射して、カーボンブラックを昇華、変色して、文字、図形、記号などを表示することができる。さらに、本発明のパック電池は、ポリウレタンエマルジョンにチキソ材を添加することができる。

#### 【0011】

本発明の請求項13のパック電池の製造方法は、有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池2の表面に塗布し、塗布されたポリウレタンエマルジョンを硬化させて素電池2の表面をプラスチック保護膜1で被覆する。

#### 【0012】

本発明のパック電池の製造方法は、素電池2をポリウレタンエマルジョンに浸漬して表面

にポリウレタンエマルジョンを塗布することができる。さらに、本発明のバック電池の製造方法は、ローラーで素電池2の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布することができる。

#### 【0013】

さらに、本発明のバック電池の製造方法は、出力端子3を定位置に装着すると共に、外周面を素電池2の外周面に沿う形状としているホルダー4を素電池2の端部に装着した後、素電池2の外周面からホルダー4の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布して、素電池2とホルダー4の外周面にプラスチック保護膜1を接着して、プラスチック保護膜1でもってホルダー4と素電池2を境界部分で連結することができる。

#### 【0014】

さらに、本発明の請求項22のバック電池の製造方法は、出力端子3を定位置に装着すると共に、外周面を素電池2の外周面に沿う形状としているホルダー4を素電池2の端部に装着して電池のコアパック5とするコアパック組立工程と、チキソ材を添加してなる接着液20に応力を加えて液状とし、この液状の接着液20に少なくともホルダー4の一部と素電池2とを浸漬して素電池2の外周面からホルダー4の外周面まで接着液20を塗布し、この接着液20を硬化させてなるプラスチック保護膜1でもって、素電池2の表面を被覆すると共に、ホルダー4を素電池2に連結する工程とからなる。

#### 【0015】

接着液20は、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤とすることができる。さらに、接着液20は、有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンとすることができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するためのバック電池とその製造方法を例示するものであって、本発明はバック電池とその製造方法を以下のものに特定しない。

#### 【0017】

さらに、この明細書は、特許請求の範囲を理解しやすいように、実施例に示される部材に対応する番号を、「特許請求の範囲の欄」、および「課題を解決するための手段の欄」に示される部材に付記している。ただ、特許請求の範囲に示される部材を、実施例の部材に特定するものでは決してない。

#### 【0018】

図1の斜視図と図2の分解斜視図に示すバック電池は、素電池2の凸部電極2Bを設けている電極端面に、出力端子3を設けているホルダー4を固定している。このバック電池は、素電池2にホルダー4を装着してなるコアパック5を、図3に示すように、接着液20に浸漬して素電池2とホルダー4に接着液20を塗布する。接着液20は硬化して、素電池2の表面を被覆するプラスチック保護膜1となる。電池のコアパック5は、図3に示すように、素電池2を下にホルダー4を上にする垂直に立てる姿勢で接着液20に浸漬されて、素電池2とホルダー4の表面に接着液20を塗布する。素電池2は、バック電池の表面に表出する全表面、図のバック電池においては外周面と底面に接着液20を塗布する。ホルダー4は、外周面に接着液20を塗布する。図のバック電池は、ホルダー4の側面に端子窓6を開口しているので、接着液20が端子窓6を閉塞しないように、素電池側に接着液20を塗布している。

#### 【0019】

ホルダー4の斜視図を図4と図5に示す。図5は、図4のホルダー4を反対側から見た斜視図である。これ等の図に示すホルダー4は、図6と図7に示す分解斜視図に示すように、第1ホルダー4Aと、この第1ホルダー4Aの内側に嵌入している第2ホルダー4Bか

10

20

30

40

50

らなり、第1ホルダー4Aと第2ホルダー4Bの間に出力端子3を固定している。図7は、図6のホルダー4を反対側から見た斜視図である。さらに、図8と図9は、第2ホルダー4Bに出力端子3を装着した状態を示す斜視図である。図9は、図8に示す第2ホルダー4Bを反対側から見た斜視図である。

#### 【0020】

第1ホルダー4Aと第2ホルダー4Bはプラスチックの成形品で、出力端子3は金属板をプレス加工したものである。ホルダー4は、外側に配設される第1ホルダー4Aの外周面を素電池2の外周面に沿う形状としている。このホルダー4は、外周面が素電池2と同一平面となり、あるいはほぼ同一平面となる。図の第1ホルダー4Aは、接着液20を塗布してプラスチック保護膜1を付着する外周面の一部である付着部分4aの外周形状を、プラスチック保護膜1を設けない非付着部分4bよりもわずかに小さくしている。このホルダー4は、プラスチック保護膜1を剥離ないように接着できる。それは、プラスチック保護膜1がホルダー4の非付着部分4bから突出しないようにできるからである。また、ホルダー4の非付着部分4bとプラスチック保護膜1の表面とを同一平面にすることもできる。

#### 【0021】

第1ホルダー4Aは、筒状の周壁7の片方を閉塞して他方を開口する形状にプラスチックで成形している。周壁7は、素電池2と対向する側を開口して反対側を閉塞している。周壁7は、素電池2の外周面に沿う筒状に成形されて、その外側面を素電池2の外側面とほぼ同一面としている。この第1ホルダー4Aは、端子窓6を開口している。端子窓6は、電気機器の電源端子を挿入して出力端子3に電気接続するための開口部で、内部に出力端子3を配設している。図のホルダー4は、出力端子3を内部に配設して、電気機器の電源端子をホルダー4の内部に挿入するので、バック電池の出力端子3を汚れから防止できる。また、出力端子3に金属片が接触してショートするのを防止できる。また、出力端子3をホルダー4内に配設するので、汚れや変質を防止できる特長がある。

#### 【0022】

第2ホルダー4Bは、第1ホルダー4Aの内部に嵌入される外形にプラスチックを成形している。第2ホルダー4Bは、素電池2に固定される固定部8を設けている。図の第2ホルダー4Bは、両端部分に固定部8を設けている。固定部8が素電池2に固定される構造を図10～図13に示す。図10と図11の第2ホルダー4Bは、固定部8を接着して素電池2に固定している。素電池2は、ホルダー4の固定部8を接着するための連結凹部9を電極端面に設けている。図の素電池2は、電極端面にリング溝状の連結凹部9を設けている。連結凹部9は、開口部を狭くしているアンダーカット形状としている。第2ホルダー4Bは、連結凹部9に嵌入される連結凸部10を固定部8に設けている。第2ホルダー4Bは、固定部8に設けている連結凸部10を素電池2の連結凹部9に入れて接着して、素電池2に固定される。

#### 【0023】

さらに、図12と図13に示す第2ホルダー4Bは、固定部8をリベット11を介して素電池2に固定している。リベット11を介して第2ホルダー4Bを固定する素電池2も、電極端面に連結凹部9を設けている。この連結凹部9も開口部を小さくするアンダーカット状にしている。リベット11は、素電池2の連結凹部9に挿入される筒状の外筒11Aと、この外筒11Aの内部に挿入される圧入ピン11Bとからなる。外筒11Aは、下端の外形を連結凹部9の内形にほぼ等しくすると共に、下端部を下端に向かって次第に厚くし、さらに、下端部に軸方向にスリット11aを設けている。第2ホルダー4Bは、リベット11の外筒11Aを挿入して連結する貫通孔12を固定部8に設けている。

#### 【0024】

この構造の第2ホルダー4Bは、以下のようにして素電池2に連結される。

(1) 素電池2の電極端面に第2ホルダー4Bをセットする。

(2) 第2ホルダー4Bの固定部8に設けている貫通孔12にリベット11の外筒11Aを挿入し、外筒11Aの下端を素電池2の連結凹部9に入れる。



( 3 ) 素電池 2 にリベット 1 1 の圧入ピン 1 1 B を圧入する。圧入された圧入ピン 1 1 B は、外筒 1 1 A の下端をアンダーカット状の連結凹部 9 の内部で拡開して抜けないように連結する。

【 0 0 2 5 】

第 2 ホルダー 4 B を素電池 2 に固定した後、第 2 ホルダー 4 B に第 1 ホルダー 4 A を連結する。第 2 ホルダー 4 B は、第 1 ホルダー 4 A に嵌入される形状に成形している。したがって、第 1 ホルダー 4 A は、第 2 ホルダー 4 B を嵌入して、素電池 2 の定位置に配設される。この位置に装着された第 1 ホルダー 4 A は、接着して第 2 ホルダー 4 B に固定される。また、超音波溶着して第 2 ホルダー 4 B に固定することもできる。第 1 ホルダー 4 A を第 2 ホルダー 4 B に固定して、第 2 ホルダー 4 B を素電池 2 に固定するバック電池は、ホルダー 4 をしっかりと定位置に固定できる。ただ、第 1 ホルダー 4 A は、プラスチック保護膜 1 を介して素電池 2 に連結されるので、必ずしも、第 2 ホルダー 4 B に固定する必要はない。

【 0 0 2 6 】

第 2 ホルダー 4 B は、素電池 2 に固定される前工程で出力端子 3 が装着される。第 2 ホルダー 4 B は、出力端子 3 を定位置に嵌着するための嵌入凹部 1 3 を設けている。図 6 と図 7 の斜視図に示す出力端子 3 は、電気機器の電源端子に接続される弾性挟着部 3 A と、素電池 2 または保護素子 1 4 に接続される接続部 3 B とを備える。弾性挟着部 3 A は、電源端子を両側から弾性的に挟着する一对の弾性片を有する。この弾性挟着部 3 A は、第 2 ホルダー 4 B の嵌入凹部 1 3 に嵌入されて、定位置に装着される。第 2 ホルダー 4 B は、出力端子 3 の弾性挟着部 3 A を嵌入する嵌入凹部 1 3 を設けている。嵌入凹部 1 3 は、第 1 ホルダー 4 A の端子窓 6 に対向する位置に設けられて、端子窓 6 からホルダー 4 内に挿入される電気機器の電源端子を弾性挟着部 3 A に電気接続させる。

【 0 0 2 7 】

出力端子 3 の接続部 3 B は、第 2 ホルダー 4 B の素電池側に表出するように装着される。素電池 2 の電極や保護素子 1 4 に接続するためである。さらに、接続部 3 B を素電池 2 や保護素子 1 4 に溶接するために、第 2 ホルダー 4 B は貫通孔 1 5 を設けている。この第 2 ホルダー 4 B は、接続部 3 B を電極や保護素子 1 4 に接触させる状態で、貫通孔 1 5 に溶接用の電極を挿入して、接続部 3 B を電極や保護素子 1 4 に接続する。この出力端子 3 は、第 2 ホルダー 4 B を素電池 2 に連結する。それは、接続部 3 B を素電池 2 や保護素子 1 4 に連結して、弾性挟着部 3 A を嵌入凹部 1 3 に嵌入しているからである。この構造の第 2 ホルダー 4 B は、出力端子 3 を装着する状態で素電池 2 の定位置にセットし、出力端子 3 の接続部 3 B を電極や保護素子 1 4 にスポット溶接等の方法で連結した後、接続あるいはリベット 1 1 を介して素電池 2 にしっかりと連結される。

【 0 0 2 8 】

バック電池の素電池 2 は、リチウムイオン電池、ニッケル-水素電池 2、ニッケル-カドミウム電池等の充電できる二次電池である。図 1 と図 2 のバック電池はひとつの薄型電池を備えている。ただし、本発明のバック電池は、素電池を薄型電池に特定せず、また素電池をひとつにも特定しない。素電池には、円筒型電池や角型電池も使用でき、また複数の素電池を直列または並列に接続することもできる。素電池の電極端面にホルダーを装着しているバック電池は、素電池の形状にかかわらず、ホルダーの外周面を素電池の外周面に沿う形状として、ホルダーと素電池の外周面を同一面ないしほぼ同一面とする。

【 0 0 2 9 】

素電池 2 は、凸部電極 2 B を設けている電極端面に位置する封口板 1 6 に安全弁 1 7 を設けている。図の素電池 2 は、封口板 1 6 の中央部分に凸部電極 2 B を設けて、凸部電極 2 B から離れた位置に安全弁 1 7 を設けている。素電池は、凸部電極に安全弁を内蔵させることもできる。安全弁 1 7 は、電池 2 の内圧が設定圧力よりも高くなるときに開弁する。開弁した安全弁 1 7 は、内部のガス等を排出して、外装缶 2 A の内圧上昇を抑制する。安全弁 1 7 は、封口板 1 6 に開口した開口部に気密に密着している破壊膜である。破壊膜は、電池の内圧が設定圧力になると破壊されて、安全弁 1 7 を開弁する。破壊膜は、設定圧

力で破壊されるように、金属箔、金属箔とプラスチックフィルムの積層膜、プラスチックフィルム等である。安全弁には、破壊膜に変わって、外装缶の一部を薄く加工して破壊されやすくする構造も使用できる。

#### 【0030】

図のバック電池は、保護素子14を介して出力端子3を素電池2の電極に接続している。保護素子14は、素電池2に過電流が流れると電流を遮断するブレーカ、電池温度が設定温度よりも高くなると電流を遮断するPTCやヒューズ等である。保護素子14は、素電池2の電極端面と第2ホルダー4Bとの間に配設される。第2ホルダー4Bは、保護素子14を収納する収納部18を電極端面との対向面に設けている。保護素子14は、一方の端子を素電池2の凸部電極2Bに、他方の端子を出力端子3の接続部3Bに接続している 10

#### 【0031】

図のバック電池は、出力端子3と素電池2との間に保護素子14を接続している。このバック電池は、もっとも簡単な回路構成で製造コストを安価にできる。ただし、本発明のバック電池は、ホルダーに回路基板を内蔵させて、この回路基板に電子回路で実現される電池の保護回路を実装する構造とすることもできる。回路基板に実装される保護回路は、電池の過充電、過放電、過電流等を検出して電流を遮断し、さらに電池温度が設定温度よりも高くなると電流を遮断して素電池を保護できる。保護回路を実装するバック電池は、保護素子を省略することができる。保護回路で電池を保護するからである。

#### 【0032】

素電池2に保護素子14と出力端子3とホルダー4が装着されて電池のコアパック5が製作される。コアパック5は、図3に示すように、接着液20に浸漬されて、素電池2とホルダー4にプラスチック保護膜1が被覆される。接着液20には、ポリウレタンエマルジョンが適している。ポリウレタンエマルジョンを硬化させてなるプラスチック保護膜1は、素電池2とホルダー4への接着力が強く、しかも強靱で耐衝撃性に優れるからである。ただ、プラスチック保護膜1を形成する接着液20は、必ずしもポリウレタンエマルジョンとする必要はなく、たとえば溶媒タイプの1液性のポリウレタンや2液性のポリウレタン等のポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤等も使用できる。 20

#### 【0033】

プラスチック保護膜1に使用するポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートであるA化合物と、ポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有する化合物であるB2化合物とから生成される。このポリウレタンエマルジョンは、B1化合物として、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物を用いた架橋性ポリウレタンエマルジョンにより、極めて良好なプラスチック保護膜1となる。このプラスチック保護膜1は、被膜硬度、被膜強度、耐水性、耐温水性、耐アルコール性等の種々の物性において極めて優れた物性を示す。 30

#### 【0034】

すなわち、このポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を、水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含む。 40

#### 【0035】

平均官能基を2.05以上とするポリオール混合物であるB1化合物は、2官能基ポリオールと3官能基以上のポリオールのポリオール混合物で生成することができる。このB1化合物は、好ましくは、2官能基ポリオールと3官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数を2.05~2.6とする。平均官能基数が2.05よりも小さいと硬化物の物性が低下して優れた特性を実現できなくなり、反対に平均官能基数が2.6よりも大きくなると、好ましい状態で乳化分散できなくなる。さらに、2官能基ポリオールと3官能基ポリオールのポリオール混合物であるB1化合物は、好ましくは、3官能基ポリオ 50

ールの分子量を、2官能基ポリオールは分子量よりも少ないものとし、2官能基ポリオールの分子量を700～3000、3官能基ポリオールの分子量400～1200とする。3官能基ポリオールは分子量を小さいものを使用するのは、好ましい状態で水に分散して乳化させるためである。このポリオール混合物は、たとえば3官能基ポリオールとしてε-カプロラクトン系ポリオールを使用する。

#### 【0036】

ポリウレタンエマルジョンには、顔料を添加してプラスチック保護膜1の色を調整できる。顔料は、好ましくはB1化合物であるポリオール混合物に混合される。さらに、B1化合物であるポリオール混合物に混合される顔料は、好ましくは有機顔料を使用する。この顔料には、カーボンブラックを使用することができる。ただし、ポリウレタンエマルジョンには無機顔料を添加することもでき、またポリオール混合物ではなくて反応生成物を水に乳化させているポリウレタンエマルジョンに添加して混合することもできる。

#### 【0037】

ポリウレタンエマルジョンは、A化合物1当量に対する、B1化合物及びB2化合物の添加量を、好ましくは0.45～1.02当量、さらに好ましくは0.50～0.95当量、最適には0.70～0.93とする。A化合物1当量に対するB1化合物とB2化合物の添加量が、少ないと反応した状態での分子量が小さくてプラスチック保護膜1の物性が低下し、反対に多いと反応生成物を好ましい状態で乳化、分散できなくなる。

#### 【0038】

以上のポリウレタンエマルジョンを硬化させてプラスチック保護膜1となる。このプラスチック保護膜1は、引張破断強度が800 kg/cm<sup>2</sup>以上であって、鉛筆硬度2H以上の皮膜にできる。プラスチック保護膜1の引張破断強度と硬度は、A化合物とB1化合物とB2化合物の原料組成を調整し、あるいはこれ等の混合量を調整して引張破断強度を800～1500 kg/cm<sup>2</sup>、鉛筆硬度を3H～5Hとすることができる。

#### 【0039】

プラスチック保護膜1は、ポリウレタンエマルジョンにチキソ材を添加して能率よく塗布できる。チキソ材を添加しているポリウレタンエマルジョン等の接着液20は、コアパック5を浸漬して持ち上げるときに、コアパック5の下端に接着液20が滴のように垂れることがないからである。チキソ材を添加しているポリウレタンエマルジョンは、振動させる等の応力を加えると液状となる。応力を加えてコアパック5を浸漬して表面に塗布し、接着液20から引き上げて塗布された状態では応力が加わらない状態となってコアパック5から垂れないようにできる。チキソ材には微粉合成シリカを使用する。ただし、接着液20に添加するチキソ材には、微粉合成シリカ以外のものも使用できるのは言うまでもない。ポリウレタンエマルジョンにチキソ材として添加される微粉合成シリカの添加量は、好ましくはポリウレタンエマルジョンに含まれる水分を除く成分100重量部に対して、3～20重量部とする。

#### 【0040】

さらにポリウレタンエマルジョンのプラスチック保護膜1は、カーボンブラック顔料を添加して塗布し、塗布された皮膜にレーザー光を照射してカーボンブラックを昇華することができる。

#### 【0041】

以上のポリウレタンエマルジョンは、具体的には以下のようにして製作される。このポリウレタンエマルジョンは、以下の(1)～(3)からなる中間生成物を水中に自己乳化して分散させて得られる反応生成物からなる。

(1) A化合物……有機ジイソシアネートからなるA化合物

(2) B1化合物……少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物

(3) B2化合物……1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有する化合物

#### 【0042】

B 1 化合物のポリオール混合物は、2 官能基ポリオールに、2 ～ 4 官能基ポリオールを混合する。好ましくは、2 官能基ポリオールに 3 官能基ポリオールを混合する。平均官能基を 2.05 以上とするポリオール混合物は、2 官能基ポリオールに 3 以上平均官能基のポリオールを混合して得られる。ここで B 1 化合物のポリオール混合物の平均官能基を 2.05 以上とするのは、平均官能基がこれより小さいと、ポリウレタシエマルジョンの反応生成物を十分に高分子化できず、これを硬化されたプラスチック保護膜 1 は未硬化となり、あるいは皮膜が得られても被膜硬度、被膜強度、耐水性、耐温水、耐アルコール性の特性が不十分で、耐熱性も悪く、皮膜表面に粘性があったりして好ましくないからである。

#### 【 0 0 4 3 】

2 官能基ポリオールに 3 官能基ポリオールを混合するポリオール混合物の平均官能基は、  
2 官能基ポリオールの混合部数を x 部、3 官能基ポリオールの混合部を y 部とすると、  
平均官能基 =  $(2x + 3y) / (x + y)$   
となる。

#### 【 0 0 4 4 】

2 官能基ポリオールと 3 官能基ポリオールからなる B 1 化合物は、2 官能基ポリオールの分子量を 500 ～ 4000、好ましくは 700 ～ 2000、より好ましくは 800 から 1500 とする。2 官能基ポリオールの分子量が 500 以下であると、中間生成物の粘度が高くなり、エマルジョン化が困難となる。2 官能基ポリオールの分子量が 4000 以上であると、他成分との相溶性、特に B 2 化合物との相溶性が悪くなり支障がある。また、被膜強度と被膜硬度が悪くなり、耐熱性も悪くなって支障がある。

#### 【 0 0 4 5 】

B 1 化合物に使用する 2 官能基ポリオールを限定するものではないが、2 官能基ポリオールとして、例えば公知の以下のもの、及びこれら 2 種以上の混合物を使用できる。中でも、(イ)、(ハ) が、他成分との相溶性、合成系の粘度上昇の抑制、易エマルジョン化性、耐加水分解性等より好ましい。

(イ) ポリオキシポリアルキレンジオール

これは、短分子ジオールにアルキレンオキサイドの付加重合によって得ることができる。

(ロ) ポリエステル系ジオール

これは、ジカルボン酸とジオールの縮合重合によって得ることができる。

(ハ) ポリオキシテトラメチレンポリオール

これは、短分子ジオールとフランの開環重合によって得ることができる。

(ニ) カーボネート系ポリオール

これは、短分子ジオールとジアルキルカーボネートとの縮合重合によって得ることができる。

(ホ) ラクトン系ポリオール

これは、塩分子ジオールにラク톤の開環重合によって得ることができる。

(ヘ) ひまし油系ポリオール

これは、ひまし油もしくはひまし油のエステル交換誘導物として得ることができる。

(ト) 液状ゴム系ポリオール

これは、ブタジエンゴムに過酸化水素の反応によって末端ヒドロキシル化によって得ることができる。

#### 【 0 0 4 6 】

ここで、ポリオキシポリアルキレンジオールを得る短分子ジオールとしては、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。

#### 【 0 0 4 7 】

2 官能基ポリオールに添加される官能基を 3 以上とするポリオールとしては、限定はしな

いが、例えば公知の以下のものを使用できる。

(リ) ポリオキシポリアルキレンポリオール

これは、短分子ポリオールにアルキレンオキサイドの付加重合によって得ることができる

(ヌ) ラクトン系ポリオール

これは、短分子ポリオールにラク톤の開環付加重合によって得ることができる。

(ル) 及びこれら2種以上の混合物を挙げる。

中でも、(ヌ) が他成分との相溶性、易エマルジョン化性等より好ましい。

#### 【0048】

ここで、ポリオキシポリアルキレンポリオールを得るための短分子ポリオールとしては、  
例えばグリセリン、トリメタノールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリン等を挙げるることができる。とくに、グリセリン、トリメタノールプロパンが好ましい。短分子ポリオールの分子量は、300～1000、好ましくは500～800のものである。300以下では、中間生成物の粘度が高くなり、エマルジョン化が困難となる。また、1000以上では架橋効果が小さくなり、皮膜特性の被膜強度、耐温水、耐アルコール性、硬度に支障がある。

#### 【0049】

さらに、ポリウレタンエマルジョンに用いるA化合物である有機ジイソシアネートは、例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートおよびその混合物(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート(NDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート(TODI)、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、フェニレンジイソシアネート等の芳香脂環族ジイソシアネート、さらには、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート(水添MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソフロレンジイソシアネート(IPDI)、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添XDI)等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

これらの2種以上の混合物も使用できる。

#### 【0050】

中でも、中間生成物を水と混合する時、エマルジョンが安定化するまで、急激な水との反応を避けるのが好ましいため、低活性ポリイソシアネートが好ましく、XDI、水添MDI、HDI、IPDI、水添XDIがよく、HDI、IPDIがより好ましい。また、常温蒸気密度が低くIPDIが非結晶性でさらに好ましい。

#### 【0051】

また、B2化合物としては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等が挙げられる。また、ジアミノカルボン酸類、例えばリシン、シスチンおよび3, 5-ジアミノカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0052】

とくに、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が好ましく、他成分との相溶性から2, 2-ジメチロールブタン酸がより好ましい。これらを実際に用いる場合には、中和剤で中和して用い、ポリウレタンポリマーに導入されたカルボン酸と塩を形成する。

#### 【0053】

中和剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルモルホリン等の3級アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ類が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、揮発性の高いものがよく、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これ等は単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。中和剤の使用量は、B2化合物1モルに対して、中和剤を1～0.3モルとする。中和剤0.3モル以下のとき、エマルジョン化が困難となる

## 【 0 0 5 4 】

B 2 化合物の添加量は、A 化合物である有機ジイソシアネート 1 当量に対して、0.1 ~ 0.4 当量、好ましくは 0.2 ~ 0.3 当量とする。有機ジイソシアネート 1 当量に対して B 2 化合物が 0.1 当量以下であると、エマルジョン化が困難となり、また 0.4 当量以上であると、プラスチック保護膜 1 の皮膜特性、耐温水、耐アルコール性が悪くなる。

## 【 0 0 5 5 】

ポリウレタンエマルジョンには、必ずしも鎖延長剤を添加する必要はないが、必要に応じて、物性を損なわない範囲において、中間生成物の合成工程での著しい粘度上昇等がない限り使用してもよい。

10

## 【 0 0 5 6 】

鎖延長剤は、中間生成物に添加してもよく、中でもジアミンは水中に入れてエマルジョン化を行ってもよい。鎖延長剤としては、前述した短分子ジオールの他に、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソフロロレンジアミン等の各種ジアミン類、さらにモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコールアミン類および水等が挙げられる。

## 【 0 0 5 7 】

B 1 化合物の添加量は、A 化合物である有機ジイソシアネート 1 当量に対して、たとえば 0.3 ~ 0.7 当量とする。ただし、A 化合物である有機ジイソシアネートのイソシアネート基に対する、B 1 化合物及び B 2 化合物の活性水素基との比率、すなわちイソシアネート基に対する活性水素基の当量比は、1 当量のイソシアネート基に対して、活性水素基が 0.45 ~ 1.02 当量、好ましくは 0.5 ~ 0.95 当量となるように、B 1 化合物と B 2 化合物のトータル量を調整する。1 当量のイソシアネート基に対して、活性水素基の当量が 0.45 以下であると、ポリウレタンエマルジョンの分子量が小さくなって、皮膜特性と皮膜強度が悪くなり、1.02 以上であると、過剰量の活性水素基で意味がなく、反応系内に添加速度が速いと、ポリウレタンエマルジョン分子量の低下を起こすのでよくない。

20

## 【 0 0 5 8 】

1 当量のイソシアネート基に対する活性水素基の当量が 0.95 に近づくと、中間生成物の粘度は急上昇するが、ゲル化を抑えることができる。これは粘度の著しい増加に伴い、ポリマー末端の活性反応基の反応進行が抑制されるからである。この反応は、水と相溶する有機溶剤中で反応させた後、水を添加して、その後有機溶剤を取り除くこともできる。得られた反応生成物は、強制的に直接水に分散させてポリウレタンエマルジョンを得てもよい。

30

## 【 0 0 5 9 】

中間生成物を乳化させる水は、反応生成物 100 重量部に対して、100 重量部以上、好ましくは 130 ~ 300 重量部、さらに好ましくは 150 ~ 250 重量部とする。100 重量部以下では、ゲル化して好ましい乳化状態のポリウレタンエマルジョンが得られない。このようにして得たポリウレタンエマルジョンは、常温下で 12 時間以上に放置して安定化させる。この状態でポリウレタンエマルジョンが放置されると、残存イソシアネート基の反応が完了すると共に、副生成物の炭酸ガスが放散される。したがって、所定の時間放置されたポリウレタンエマルジョンは、プラスチック保護膜 1 に泡が混入せず、理想的な塗膜にできる。溶剤を使用したポリウレタンエマルジョンは、真空下で脱溶剤することできる。

40

## 【 0 0 6 0 】

以上のようにして得られるポリウレタンエマルジョンは、樹脂分濃度を 40 % 以下とし、23℃における液粘度を 800 c p s 以下とするものである。より樹脂分高濃度のポリウレタンエマルジョンを必要とする場合は、さらに真空下で脱水して樹脂分濃度、液粘度を

50

上げて使用しても支障はない。

【 0 0 6 1 】

ポリウレタンエマルジョンに使用される有機溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルのエステル系溶剤、あるいはトルエン、キシレンの芳香族溶剤、あるいはまた、メチレンクロライドのクロル系溶剤、その他、ジオキサン、ジメチルフルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等のイソシアネートに対して不活性な有機溶媒を用いることができる。ポリウレタンエマルジョンは、溶剤を使用しないに越したことはないが、使用する場合は、ケトン系溶剤が水溶性でかつ真空下での脱溶剤がしやすく好ましい。

10

【 0 0 6 2 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンは、ウレタン化触媒を使用することができる。このウレタン化触媒には、公知のもの、具体的には、ジブチルチンジラクレート、オクチル酸鉛等の有機金属化合物、あるいはトリエチレンジアミン、N, N'-テトラメチルブタンジアミン等の有機ジアミン類を使用する。ウレタン化の反応温度は、10～120℃、好ましくは30～80℃とする。

【 0 0 6 3 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンは、必要に応じて公知の添加剤及び助剤を添加することができる。例えば、顔料、可塑剤、難燃剤、有機及び無機充填剤、補強剤、グル化防止剤、増粘剤、粘度調整剤、帯電防止剤、界面活性剤（レベリング剤、消泡剤、分散安定剤、ブロッキング防止剤）、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

20

【 0 0 6 4 】

また、ポリウレタンエマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、ポリウレタンエマルジョンには、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等をブレンドできる。

【 0 0 6 5 】

これら添加剤及び助剤は、原料成分のB1化合物であるポリオール混合物に混合して使用でき、染料、他樹脂系のエマルジョン等の水溶性のものはポリウレタンエマルジョンに混合してよい。これらの混合は、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。

30

【 0 0 6 6 】

以上のようにして得られるポリウレタンエマルジョンは、図3に示す浸漬方法又は、図14に示す塗布ローラー22でコアパック5に塗布される。また、コアパック5の表面に刷毛でポリウレタンエマルジョンを塗布し、あるいはスプレーして塗布することもできる。図14の装置は、ポリウレタンエマルジョンを充填している容器21と、この容器21のポリウレタンエマルジョンに一部を浸漬している塗布ローラー22と、この塗布ローラー22を回転させる駆動機構（図示せず）と、塗布ローラー22の表面に付着されるポリウレタンエマルジョンの膜厚を調整するスクレパー23とを備える。コアパック5や素電池2は、塗布ローラー22に接触しながら回転されて、塗布ローラー22の表面に付着されるポリウレタンエマルジョンが転写される。この構造で素電池2やコアパック5にポリウレタンエマルジョンを塗布する方法は、素電池2を円筒型電池とするのに適している。図14の装置は、塗布ローラー22をポリウレタンエマルジョンに浸漬しているが、図15に示すように、転写ローラー24をポリウレタンエマルジョンに浸漬し、この転写ローラー24から塗布ローラー22にポリウレタンエマルジョンを転写して素電池2やコアパック5にポリウレタンエマルジョンを塗布することもできる。図15の装置は、転写ローラー24と塗布ローラー22とをスリップしないように回転させて、ポリウレタンエマルジョンを転写ローラー24から塗布ローラー22に転写する。この装置は、スクレパーを使用しないで、均一な膜厚でポリウレタンエマルジョンを塗布できる。転写ローラー24から塗布ローラー22に転写されるときに、ポリウレタンエマルジョンの膜厚が均一に調整されるからである。

40

50

## 【 0 0 6 7 】

以上のようにして得られるポリウレタンエマルジョン（樹脂分濃度 4 0 %）の引張破断強度は、以下のようにプラスチックフィルムにコーティングして測定できる。すなわち、ポリウレタンエマルジョンを P E T フィルム上に 1 5 0  $\mu$  m 厚みでコーティングし、室温下で 1 2 時間乾燥後、さらに 8 0  $^{\circ}$  C で 3 時間乾燥すると、約 6 0  $\mu$  m 厚みの淡黄色透明フィルム状のプラスチック保護膜が得られる。このプラスチック保護膜は、鉛筆硬度 2 H 以上と硬く、しかも引張破断強度 8 0 0 k g / c m<sup>2</sup> 以上と強靱であり、しかも耐水性、耐温水、耐アルコール性に優れたものとなる。

## 【 0 0 6 8 】

以上のポリウレタンエマルジョンを硬化させてなるプラスチック保護膜は極めて優れた物性を示し、本発明のバック電池のプラスチック保護膜として理想的なものである。ただ、本発明のバック電池は、従来のポリウレタンエマルジョンを硬化させてプラスチック保護膜を設けることもできる。従来のポリウレタンエマルジョンに比較して、前述のポリウレタンエマルジョンの実施例と、従来のポリウレタンエマルジョンを使用している実施例について詳細に説明する。本明細書において、とくにことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

## 【 0 0 6 9 】

以下のポリウレタンエマルジョンの実施例は、表 1 に示す量の A 化合物、B 1 化合物、B 2 化合物とその他のものを使用して、ポリウレタンエマルジョンを製作する。

ただし、表 1 において、A 化合物の有機ジイソシアネートである I P D I と、B 1 化合物のポリオール混合物であるポリオール（1）、（2）、（3）、（4）、（5）と、B 2 化合物である D M P A、D M B A は以下のものである。

## 【 0 0 7 0 】

A 化合物の有機ジイソシアネートである I P D I は、イソホロンジイソシアネート、ポリオール（1）は、分子量 1 0 0 0、官能基数 2 のポリオキシポリプロピレンポリオール、

ポリオール（2）は、分子量 1 0 0 0、官能基数 2 のポリオキシテトラメチレンポリオール、

ポリオール（3）は、トリメチロールプロパンの  $\epsilon$ -カプロラクトン開環重合から得られる分子量 3 0 5、官能基数 3 のポリオール、

ポリオール（4）は、ブタンジオールとアジピン酸の縮合重合から得られる分子量 1 0 0 0、官能基数 2 のポリオール、

ポリオール（5）は、ヘキサジオールとジエチルカーボネートから得られる、分子量 1 0 0 0、官能基数 2 のカーボネート系ポリオールである。

B 2 化合物である D M P A は、ジメチロールプロピオン酸、

D M B A は、ジメチロールブタン酸である。

さらに、以下の実施例は、以下の触媒、中和剤、溶剤、鎖延長剤等を必要に応じて添加している。ただし、

触媒である D B T L は、ジブチルチンジラウレート

中和剤である T E A は、トリエチルアミン、

溶剤である M E K は、メチルエチルケトン、

鎖延長剤である I P D A は、イソホロンジアミンである。

## 【 0 0 7 1 】

## 〔実施例 1〕

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却機をついた 4 ロフラスコに、溶剤である M E X を 1 5 0 部、B 1 化合物のポリオール混合物としてポリオール（1）を 1 2 6 部、ポリオール（3）を 8 . 3 部仕込み、その後、A 化合物の有機ジイソシアネートである I P D I を 1 0 0 部、触媒である D B T L を 0 . 1 部仕込み、8 0  $^{\circ}$  C で 3 時間反応させ、あらかじめ溶剤である M E K が 5 0 部、B 2 化合物である D M P A が 1 8 部、中和剤である T E A が 1



8部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、さらに80℃で2時間反応させて、液状生成物溶液を得る。

【0072】

この液状生成物溶液に、あらかじめ溶剤であるMEKが50部、鎖延長剤であるIPDAが15.3部からなるアミン液を滴下したのち、1時間鎖延長反応させる。反応終了後、水を496部仕込んで転相させ、その状態のまま室温で12時間放置して、残存イソシアネート基とセル内に浸透する過剰量の水との反応により反応を終了させる。

その後、ロータリーエバポレーターにて溶剤のMEKを除去して、中間生成物を水中に自己乳化して分散させてなるポリウレタンエマルジョンPE-1を得る。得られるPE-1の固形分は35.1%、25℃における粘度600cpsとなる。

10

【0073】

実施例2、6、7、8は、表1に示す配合で、実施例1と同様にしてPE-2、PE-6、7、8を合成する。その合成結果は表1に示している。

【0074】

〔実施例3〕

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却機をついた4口フラスコに、B1化合物であるポリオール混合物としてポリオール(2)を113部、ポリオール(3)を16.5部仕込み、その後、A化合物の有機ジイソシアネートであるIPDIを100部、触媒であるDBTLを0.1部仕込み、80℃で3時間反応させ、あらかじめ溶剤であるMEKが36部、B2化合物であるDMPAが18部、中和剤であるTEAが13.5部からなる

20

カルボン酸塩溶液を仕込んで、さらに80℃で2時間反応させて、液状生成物溶液を得る。

反応終了後、水を446部仕込んで転相させ、その状態のまま室温で12時間放置して、残存イソシアネート基とセル内に浸透する過剰量の水との反応により反応を終了させる。その後、ロータリーエバポレーターにて溶剤であるMEKを除去して、ポリウレタンエマルジョンPE-3を得る。PE-3の固形分は35.6%、25℃における粘度300cpsとなる。

【0075】

実施例4は、表1に示す配合で、実施例3と同様にしてPE-4を合成する。合成結果は表1に示している。

30

【0076】

〔実施例5〕

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却機をついた4口フラスコに、B1化合物のポリオール混合物としてポリオール(2)を94部、ポリオール(3)を25部仕込み、その後、A化合物の有機ジイソシアネートであるIPDIを100部、触媒であるDBTLを0.1部、B2化合物であるDMBAを9部仕込み、80℃で3時間反応させ、その後中和剤であるTEAを9部を混合して、液状生成物溶液を得る。

反応終了後、水を356部仕込んで転相させ、その状態のまま室温で12時間放置して、残存イソシアネート基とセル内に浸透する過剰量の水との反応により反応を終了させ、ポリウレタンエマルジョンPE-5を得る。PE-5の固形分は39.0%、25℃における粘度650cpsとなる。

40

【0077】

以上のポリウレタンエマルジョンを硬化させてなるプラスチック保護膜の優れた物性は以下の試験から実証される。表1において、実施例1~8で得られるポリウレタンエマルジョンをPETフィルム上に150μmm厚みでコーティングし、塞温下で12時間乾燥後さらに80℃で8時間乾燥して、約60μmm厚みの淡黄色透明の乾式フィルム状のプラスチック保護膜1を作成し、各種物性を試験すると、以下のようになる。

表1において、鉛筆硬度は(JIS K5400)で測定し、引張試験特性は(JIS K6301 3号ダンベル)で測定し、引張試験器には島津製作所オートグラフS-500を使用し、引張速度は100mm/minで測定する。

50

測定結果は表 1 に示すようになる。

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

項目	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A化合物 有機イソシアネート IPDI (部)	100	100	100	100	100	100	100	100
B1化合物 ポリオール混合物(部)								
ポリオール(1)	126	88	—	75	—	166	—	—
ポリオール(2)	—	—	113	—	94	—	—	—
ポリオール(3)	8.3	12.4	16.5	33	25	—	—	—
ポリオール(4)	—	—	—	—	—	—	166	—
ポリオール(5)	—	—	—	—	—	—	—	166
触媒 DBTL (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B2化合物 DMPA (部) DMBA	18 —	18 —	18 —	9 —	— 9	19.8 —	18 —	18 —
中和剤 TEA (部)	18	13.5	13.5	9	9	19.8	18	18
溶剤 MEK (部)	250	250	36	45	—	500	500	500
鎖延長剤 IPDA (部)	15.3	15.3	—	—	—	25.8	25.8	25.8
分散剤 水 (部)	496	398	446	393	356	600	600	600
ポリウレタンエマルジョン 固形物 (%) 静止時粘度(cps/25℃)	PE-1 35.1 600	PE-2 37.0 750	PE-3 35.6 300	PE-4 35.6 700	PE-5 39.0 650	PE-6 26.3 300	PE-7 26.1 600	PE-8 26.3 4000
鉛筆硬度	3H	4H	4H	5H	5H	5B	6B	H
引張試験特性 破断時強度(kg/cm <sup>2</sup> ) 破断伸び率 (%)	816 280	1190 60	1450 50	1465 45	1230 50	58 600	300 130	200 50

【 0 0 7 9 】

表 1 から明らかなように、ポリウレタンエマルジョンのプラスチック保護膜は、引張破断強度が 816 ~ 1465 kg / cm<sup>2</sup> と極めて強く、しかも鉛筆硬度は 3H ~ 5H と極めて優れた物性を示す。この優れた物性のプラスチック保護膜は、コアパックの表面に塗布されて優れた物性を示す。さらに耐水性、耐温水、耐アルコール性も優れた物性を示す。

【 0 0 8 0 】

以上のようにして得られたポリウレタンエマルジョン PT-2 を、素電池の外装缶に使用される金属板である鉄板、アルミ板、ステンレス板、さらにこれ等の金属板に加えて不飽和エステル系 FRP の表面に塗布し、常温で 48 時間放置してポリウレタンエマルジョンを硬化させてプラスチック保護膜とし、プラスチック保護膜の表面に、エポキシ樹脂を介して同種の板を接着して、引張せん断試験を測定すると、破断強さと破断場所は、以下のようになる。

【 0 0 8 1 】

( 1 ) 鉄板の破断強さは  $47.8 \text{ kg} / \text{cm}^2$  となり、エポキシと鉄板との界面から剥離する。

( 2 ) アルミ板の破断強さは  $42.7 \text{ kg} / \text{cm}^2$  となり、これもエポキシとアルミ板との界面で剥離する。

( 3 ) ステンレス板の破断強さは  $47.2 \text{ kg} / \text{cm}^2$  となり、これもエポキシとステンレス板との界面から剥離する。

( 4 ) FRPの破断強さは  $355 \text{ kg} / \text{cm}^2$  と極めて強く、エポキシ材自体が破壊する。

#### 【 0082 】

表 1、2 に示されるように、実施例 1 ～ 5 のポリウレタンエマルジョンは、樹脂成分中の 10  
ポリオール成分に 2.05 以上の官能基を導入、すなわち架橋性を導入した新規のエマル  
ジョンとその製法で、実施例 6 ～ 8 のものでは達成できなかった、極めて硬度が硬く、皮  
膜強度が強いものが得られ、優れた接着性、耐水性、特に耐温水性、耐アルコール性に優  
れたプラスチック保護膜を与えることができる。

#### 【 0083 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンは、以下のようにして顔料やチキソ材を添加しても極  
めて優れた物性を示す。

実施例 1 ～ 8 の製作工程において、B1 化合物であるポリオール混合物 100 重量部に 20  
対して、DOP (ジオクチルフタレート) で練った 2 重量部の顔料 (カーボンブラック 御  
国色素製) を添加する以外、それぞれの実施例とまったく同じ方法でポリウレタンエマル  
ジョンを合成する。

さらに、得られたポリウレタンエマルジョン 100 重量部に対して、チキソ材として超微  
粉合成シリカペースト (アエロジル A3) を 16 重量部を混合して、ポリウレタンエマル  
ジョンのチキソ状液 PT-1 ～ PT-8 を得る。チキソ状液は、静止状態ではゲル状若し  
くは固体状の外観を示すが、振動等を与える応力下では液体状の外観を示すことが特徴で  
ある。

#### 【 0084 】

この実施例において、チキソ材として使用する超微粉合成シリカペーストは、超微粉合成  
シリカ粉 (アエロジル A3) 40 重量部を水 100 重量部に添加してホモジナイザーで混  
練したものである。実施例 1-T ～ 8-T として表 2 に示す。 30

#### 【 0085 】

かくして得られたポリウレタンエマルジョンを図 3 に示すように容器 21 にいれ、ポリウ  
レタンエマルジョンに振動を与えて液状にしながら、コアパック 5 を浸漬して、プライマ  
ー処理を施したアルミ製外装缶の表面に、 $70 \sim 90 \mu\text{m}$  厚みになるように塗布する。こ  
れを室温下で 12 時間乾燥した後、さらに  $80^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥して、プラスチック保護膜  
1 とする。このプラスチック保護膜 1 は、以下の物性を示す。

#### 【 0086 】

この試験において、密着性試験は、「JIS K5400」に基づく基盤目テープ剥離試  
験とする。測定結果は、例えば  $56 / 100$  と表示する。この表示は、試験前 100 桁中  
の試験後 56 桁が保存して 44 桁が剥離されたことを示す。したがって、全く剥離しない 40  
ものは  $100 / 100$  となり、全て剥離されるものは  $0 / 100$  となる。

#### 【 0087 】

耐水性試験は、水中に 4 時間放置した後、取り出したプラスチック保護膜 1 の外観評価と  
上記密着性試験である。耐温水性試験は、 $60^\circ\text{C}$  の温水中に 4 時間放した後、取り出して  
プラスチック保護膜 1 の外観評価と上記密着性試験である。耐アルコール性試験は、エタ  
ノールを塗布したガーゼを 2 つ折りにし、 $500 \text{ g}$  の加重にて 100 回擦ってその外観を  
評価する。測定結果は表 2 に示すようになる。

#### 【 0088 】

#### 【 表 2 】

項目	実 施 例							
	1-T	2-T	3-T	4-T	5-T	6-T	7-T	8-T
A化合物 有機イソシアネート IPDI (部)	100	100	100	100	100	100	100	100
B1化合物 ポリオール混合物(部)								
ポリオール(1)	126	88	—	75	—	166	—	—
ポリオール(2)	—	—	113	—	94	—	—	—
ポリオール(3)	8.3	12.4	16.5	33	25	—	—	—
ポリオール(4)	—	—	—	—	—	—	166	—
ポリオール(5)	—	—	—	—	—	—	—	166
顔料 (部)	2.68	2.01	2.59	2.16	2.38	3.32	3.32	3.32
触媒 DBTL (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B2化合物 DMPA (部)	18	18	18	9	—	19.8	18	18
DMBA	—	—	—	—	9	—	—	—
中和剤 TEA (部)	18	13.5	13.5	9	9	19.8	18	18
溶剤 MEK (部)	250	250	36	45	—	500	500	500
鎖延長剤 IPDA (部)	15.3	15.3	—	—	—	25.8	25.8	25.8
分散剤 水 (部)	496	398	446	393	356	600	600	600
超微粉合成シリカペースト(部)	122	101	111	98	94	130	130	130
ポリウレタンエマルジョン 固形物 (%)	PT-1 35.9	PT-2 37.5	PT-3 36.4	PT-4 36.9	PT-5 38.8	PT-6 28.3	PT-7 28.5	PT-8 28.8
静止時粘度(ps/25℃)	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル	ゲル
応用時粘度(ps/25℃)	6	8	5	9	8	3	5	20
密着性試験	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	— —	— —	— —
耐水性試験 外観 密着性試験	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	剥離 0/ 100	剥離 26/ 100	— — —
耐温水性試験 外観 密着性試験	膨潤 88/ 100	良好 92/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	剥離 0/ 100	剥離 0/ 100	剥離 4/ 100
耐アルコール性試験 1回目擦り	脱色	良好	良好	良好	良好	溶解	脱色 膨潤	脱色 膨潤
100回擦り	膨潤	脱色	良好	良好	良好	—	溶解	溶解

【 0 0 8 9 】

表2は、チキソ材を添加しているポリウレタンエマルジョンの極めて優れた物性を示す。  
すなわち、密着性、耐水性、耐温水性、耐アルコール性の全ての物性において、実施例6  
～8のプラスチック保護膜を卓越する優れた物性を実現する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 0 】

さらに、カーボンブラックを顔料として添加しているポリウレタンエマルジョンのプラスチック保護膜は、レーザー光を照射してカーボンブラックを昇華、変色することにより、図 1 に示すように、文字、図形、記号等を表示できる。このパック電池は、プラスチック保護膜に、極めて簡単に製品の機種名や製造番号、定格等を表示できる。したがって、従来のように専用のラベルを付着したり、プリントすることがなく、製造コストを低減できる。また、カーボンブラックの変色により表示するので、経時的な変色を少なくして長期間にわたって表示できる特長もある。

## 【 0 0 9 1 】

## 【 発明の効果 】

本発明の請求項 1 と請求項 1 3 は、簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留で高品質なパック電池を多量生産できる特長がある。それは、独特の物性を示す 1 液性のポリウレタンエマルジョンを素電池の表面に塗布してプラスチック保護膜を設けているからである。素電池の表面に塗布されてプラスチック保護膜となるポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートからなる A 化合物と、少なくとも 2 . 0 5 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなる B 1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する B 2 化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むものである。このポリウレタンエマルジョンからなるプラスチック保護膜は、素電池の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布、硬化させることにより、剥離しないように強く接着されて素電池の表面を被覆して保護する。さらに、このプラスチック保護膜は極めて強靱な被膜で素電池を保護する。このため、この構造のパック電池は、素電池の一部を外装ケースにインサートして製作される従来のパック電池のように、複雑な金型等を使用することなく、ポリウレタンエマルジョンを表面に塗布する簡単な装置で能率よく多量生産できる。さらに、ポリウレタンエマルジョンを塗布、硬化させたプラスチック保護膜は、素電池を保護する外装ケースとなるので、従来のパック電池のように素電池を別に成形したプラスチックケースに収納する必要もない。したがって、以上のパック電池は簡単かつ容易に、しかも素電池の表面をしっかりとプラスチック保護膜で保護しながら、安価に多量生産できる特長がある。

## 【 0 0 9 2 】

さらに以上のパック電池は、素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚であって、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁できる特長もある。それは、素電池の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布、硬化させてプラスチック保護膜を接着しているからである。この状態で設けられるプラスチック保護膜は、素電池をポリウレタンエマルジョンに浸漬し、あるいはローラーでポリウレタンエマルジョンを塗布して均一な膜厚にできる。プラスチック保護膜は強靱な被膜となって素電池の表面に剥離しないように接着されるので、素電池の表面を強靱な絶縁膜で確実に絶縁する。

## 【 0 0 9 3 】

さらに本発明の請求項 2 2 のパック電池の製造方法は、簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留でパック電池を多量生産でき、しかも素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚であって、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁できる特長がある。それは、この方法が、チキソ材を添加してなる接着液に応力を加えて液状とし、この液状の接着液に少なくともホルダーの一部と素電池とを浸漬して素電池の外周面からホルダーの外周面まで接着液を塗布し、この素電池とホルダーの外周面に接着液を塗布し、この接着液を硬化させてなるプラスチック保護膜でもって、素電池の表面を被覆すると共に、ホルダーを素電池に連結しているからである。

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の一実施例にかかるパック電池の斜視図

【 図 2 】 図 1 に示すパック電池のコアパックの分解斜視図

【 図 3 】 電池のコアパックを接着液に浸漬する状態を示す断面図

【 図 4 】 ホルダーの拡大斜視図

10

20

30

40

50

- 【図 5】図 4 に示すホルダーの背面斜視図  
 【図 6】図 4 に示すホルダーの分解斜視図  
 【図 7】図 5 に示すホルダーの分解斜視図  
 【図 8】図 6 に示す第 2 ホルダーに出力端子を装着した状態を示す斜視図  
 【図 9】図 8 に示す第 2 ホルダーの背面斜視図  
 【図 10】ホルダーと素電池の連結構造の一例を示す分解断面図  
 【図 11】図 10 に示すホルダーと素電池の連結構造を示す断面図  
 【図 12】ホルダーと素電池の連結構造の他の一例を示す分解断面図  
 【図 13】図 12 に示すホルダーと素電池の連結構造を示す断面図  
 【図 14】電池のコアパックを接着液に塗布する他の一例を示す断面図  
 【図 15】電池のコアパックを接着液に塗布する他の一例を示す断面図

10

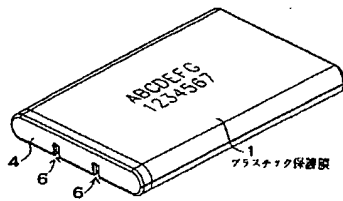
## 【符号の説明】

- 1 … プラスチック保護膜  
 2 … 素電池  
 3 … 出力端子  
 4 … ホルダー  
 4 a … 付着部分  
 5 … コアパック  
 6 … 端子窓  
 7 … 周壁  
 8 … 固定部  
 9 … 連結凹部  
 10 … 連結凸部  
 11 … リベット  
 11 a … スリット  
 12 … 貫通孔  
 13 … 嵌入凹部  
 14 … 保護素子  
 15 … 貫通孔  
 16 … 封口板  
 17 … 安全弁  
 18 … 収納部  
 20 … 接着液  
 21 … 容器  
 22 … 塗布ローラー  
 23 … スクレパー  
 24 … 転写ローラー
- 2 A … 外装缶  
 3 A … 弾性挟着部  
 4 A … 第 1 ホルダー  
 4 b … 非付着部分
- 2 B … 凸部電極  
 3 B … 接続部  
 4 B … 第 2 ホルダー
- 1 1 A … 外筒  
 1 1 B … 圧入ピン

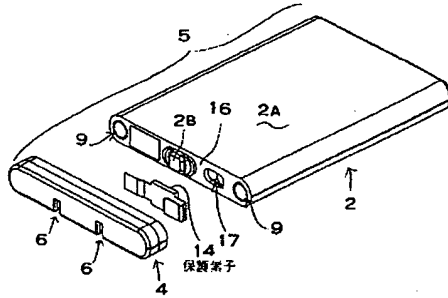
20

30

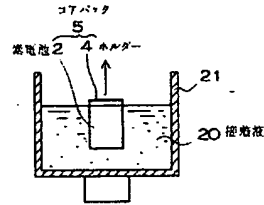
【図 1】



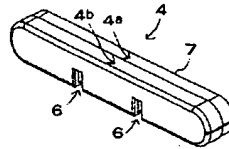
【図 2】



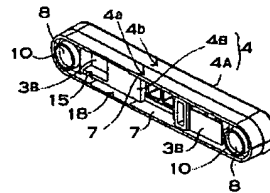
【図 3】



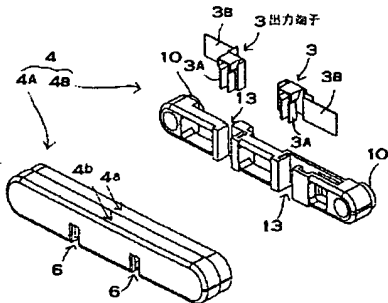
【図 4】



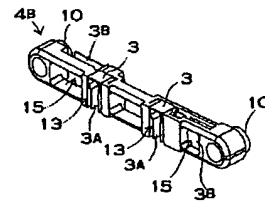
【図 5】



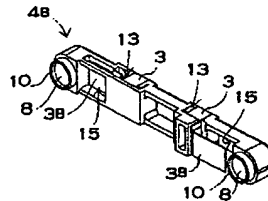
【図 6】



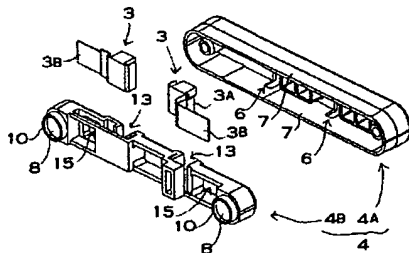
【図 8】



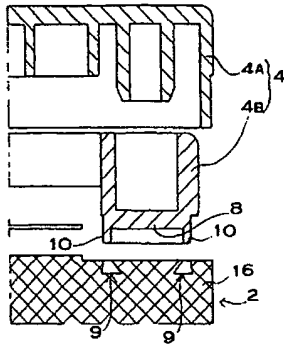
【図 9】



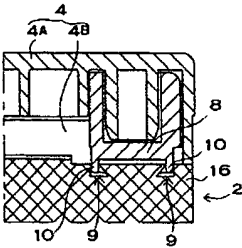
【図 7】



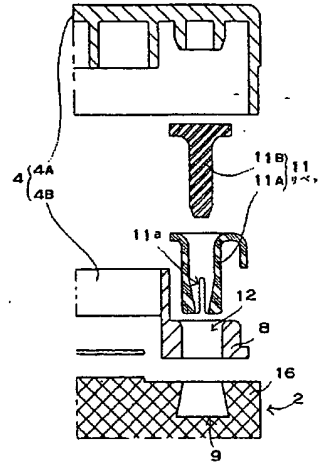
【 図 1 0 】



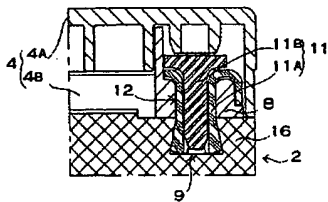
【 図 1 1 】



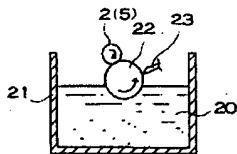
【 図 1 2 】



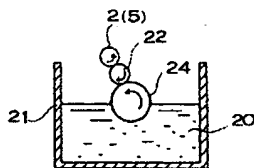
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】





## 【手続補正書】

【提出日】平成15年9月8日(2003.9.8)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池(2)の表面に塗布してプラスチック保護膜(1)を接着しているバック電池。

【請求項2】出力端子(3)を定位置に装着しているホルダー(4)を素電池(2)の端部に固定しており、ホルダー(4)の外周面を素電池(2)の外周面に沿う形状として、素電池(2)の外周面からホルダー(4)の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布して、素電池(2)とホルダー(4)の外周面にプラスチック保護膜(1)を接着して、プラスチック保護膜(1)でもってホルダー(4)と素電池(2)を境界部分で連結している請求項1に記載されるバック電池。

【請求項3】ホルダー(4)を素電池(2)に接着して固定している請求項2に記載されるバック電池。

【請求項4】ホルダー(4)をリベット(11)を介して素電池(2)に固定している請求項2に記載されるバック電池。

【請求項5】ホルダー(4)と素電池(2)との間に保護素子(14)を配設している請求項2に記載されるバック電池。

【請求項6】B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基以上のポリオールのポリオール混合物である請求項1に記載されるバック電池。

【請求項7】B1化合物が、2官能基ポリオールと3官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が2.05~2.6である請求項1に記載されるバック電池。

【請求項8】3官能基ポリオールの分子量が、2官能基ポリオールの分子量よりも少ない請求項6又は7に記載されるバック電池。

【請求項9】ポリウレタンエマルジョンに顔料を添加している請求項1に記載されるバック電池。

【請求項10】顔料がカーボンブラックである請求項9に記載されるバック電池。

【請求項11】カーボンブラックを添加しているポリウレタンエマルジョンにレーザーを照射して、文字、図形、記号等を表示している請求項10に記載されるバック電池。

【請求項12】ポリウレタンエマルジョンにチキソ材が添加されてなる請求項1に記載されるバック電池。

【請求項13】有機ジイソシアネートからなるA化合物と、少なくとも2.05より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるB1化合物と、1個の親水性中心と少なくとも2個の活性水素基とを有するB2化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池(2)の表面に塗布し、塗布されたポリウレタンエマルジョンを硬化させて素電池(2)の表面をプラスチック保護膜(1)で被覆するバック電池の製造方法。

【請求項14】素電池(2)をポリウレタンエマルジョンに浸漬して表面にポリウレタンエマルジョンを塗布する請求項13に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項15】ローラーで素電池(2)の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布する請求項13に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項16】出力端子(3)を定位置に装着すると共に、外周面を素電池(2)の外周面に沿う形状としているホルダー(4)を素電池(2)の端部に装着した後、素電池(2)

）の外周面からホルダー（４）の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布して、素電池（２）とホルダー（４）の外周面にプラスチック保護膜（１）を接着して、プラスチック保護膜（１）でもってホルダー（４）と素電池（２）を境界部分で連結する請求項１３に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項１７】ホルダー（４）を素電池（２）に接着して固定している請求項１６に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項１８】ホルダー（４）をリベット（１１）を介して素電池（２）に固定している請求項１６に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項１９】Ｂ１化合物が、２官能基ポリオールと３官能基以上のポリオールのポリオール混合物である請求項１３に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２０】Ｂ１化合物が、２官能基ポリオールと３官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が２．０５～２．６である請求項１３に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２１】ポリウレタンエマルジョンに顔料を添加する請求項１３に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２２】出力端子（３）を定位位置に装着すると共に、外周面を素電池（２）の外周面に沿う形状としているホルダー（４）を素電池（２）の端部に装着して電池のコアパック（５）とするコアパック組立工程と、

チキン材を添加してなる接着液（２０）に応力を加えて液状とし、この液状の接着液（２０）に少なくともホルダー（４）の一部と素電池（２）とを浸漬してこの素電池（２）の外周面からホルダー（４）の外周面まで接着液（２０）を塗布し、この接着液（２０）を硬化させてなるプラスチック保護膜（１）でもって、素電池（２）の表面を被覆すると共に、ホルダー（４）を素電池（２）に連結するバック電池の製造方法。

【請求項２３】接着液（２０）が、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤である請求項２２に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２４】接着液（２０）が、有機ジイソシアネートからなるＡ化合物と、少なくとも２．０５より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなるＢ１化合物と、１個の親水性中心と少なくとも２個の活性水素基とを有するＢ２化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンである請求項２２に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２５】Ｂ１化合物が、２官能基ポリオールと３官能基以上のポリオールのポリオール混合物である請求項２４に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２６】Ｂ１化合物が、２官能基ポリオールと３官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が２．０５～２．６である請求項２４に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２７】３官能基ポリオールの分子量が、２官能基ポリオールの分子量よりも少ない請求項２５又は２６に記載されるバック電池の製造方法。

【請求項２８】ポリウレタンエマルジョンに顔料を添加する請求項２４に記載されるバック電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、バック電池とその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来のバック電池は、素電池を外装ケースに入れた構造である。外装ケースは素電池の金属ケースを絶縁して保護する。このバック電池は、プラスチックを成形して製作している外装ケースに素電池を入れて製作される。この構造は製造工数が多くなって、製造コストが高くなる。近年、外装ケースを成形する工程で、素電池を外装ケースにインサートする製造方法が開発されている。このバック電池は、特許文献１に記載される。このバック電

池は、外装ケースとなる樹脂成形部を成形する金型に、ホルダーと素電池を連結している電池のコアパックを仮り止めし、成形される外装ケースにインサートして固定する。このパック電池は、コアパックを、別に成形している外装ケースに入れて組み立てる必要がない。このため能率よく多量生産できる。

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 3 1 5 4 8 3 号公報

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このパック電池を現実に製造するとなると、設備コストが高くなると共に、電池のコアパックを金型の定位置に正確に仮り止めするのに手間がかかり、また、歩留が悪くなる欠点もある。設備コストが高くなるのは、コアパックを定位置に正確に移動しないように仮り止めすることに加えて、外装ケースを成形した後は速やかに外すことができるようにする複雑な金型と、これを駆動する機構を必要とするからである。また、仮り止めに手間がかかるのは、開いた金型の特定の位置にコアパックを確実に装着するからである。また、歩留が悪くなるのは、外装ケースを成形するプラスチックが射出圧で不要な部分に侵入し、あるいは必要な部分に熔融状態のプラスチックを正確に注入できないことがあるからである。

【 0 0 0 5 】

さらに、外装ケースを成形する工程で電池のコアパックの一部をインサートしてパック電池を製造する方法は、素電池の表面を外装ケースで被覆するのが難しい。とくに、素電池の表面を薄い外装ケースで被覆するのが極めて難しい。それは、素電池の厚さに誤差があり、しかもこの誤差が部分的に異なるからである。たとえば薄型電池は、両面を完全な平面状にはできない。たとえば、薄型電池の中央部分が突出ように湾曲していると、中央部分が周縁部分よりも厚くなる。この素電池を、両面を被覆する外装ケースを成形するための金型の成形室に仮り止めして熔融状態のプラスチックを注入すると、薄型電池の厚い部分で外装ケースが薄くなり、あるいは薄型電池表面の一部が外装ケースの外部に表出して不良品となってしまふ。この弊害は、薄型電池の両面を被覆する外装ケースを厚く成形して解消できるように思われるが、現実には外装ケースを厚くできない。それは、外装ケースを厚くするとパック電池全体が厚くなるからである。素電池は、外形を小さくして充電容量を大きくするために究極の技術が要求される。この状態で製造された素電池を、厚い外装ケースを入れてパック電池の外形を大きくすることはできない。このため、外装ケースに電池のコアパックをインサートして製造されるパック電池は、外装ケースで薄型電池の両面を絶縁しない。素電池の両面は、表面にラベルを接着して絶縁している。このようにラベルを接着すると、ラベル代とこれを接着するコストがかかって製造コストが高くなってしまふ。

【 0 0 0 6 】

本発明は、従来のパック電池が有するこのような欠点を解決することを目的に開発されたものである。本発明の重要な目的は、簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留で多量生産できるパック電池とその製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の大切な目的は、素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚であって、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁できるパック電池とその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明のパック電池は、素電池 2 の表面にプラスチック保護膜 1 を接着している。このプラスチック保護膜 1 は、素電池 2 の表面に塗布したポリウレタンエマルジョンを硬化させて設けられる。このポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートからなる A 化合物と、少なくとも 2 . 0 5 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなる B 1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する B 2 化合物から生

成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むものである。

【 0 0 0 8 】

本発明のバック電池は、出力端子 3 を定位置に装着しているホルダー 4 を素電池 2 の端部に固定することができる。このバック電池は、ホルダー 4 の外周面を素電池 2 の外周面に沿う形状として、素電池 2 の外周面からホルダー 4 の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布し、素電池 2 とホルダー 4 の外周面にプラスチック保護膜 1 を接着して、プラスチック保護膜 1 でもってホルダー 4 と素電池 2 とを境界部分で連結することができる。ホルダー 4 は、素電池 2 に接着して固定することができる。ホルダー 4 は、リベット 11 を介して素電池 2 に固定することもできる。ホルダー 4 と素電池 2 との間に保護素子 14 を配設することもできる。

【 0 0 0 9 】

平均官能基を 2.05 以上とするポリオール混合物である B1 化合物は、2 官能基ポリオールと 3 官能基以上のポリオールのポリオール混合物で生成することができる。この B1 化合物は、好ましくは、2 官能基ポリオールと 3 官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数が 2.05 ~ 2.6 である。さらに、B1 化合物は、好ましくは、3 官能基ポリオールの分子量を、2 官能基ポリオールの分子量よりも少ないものとする。

【 0 0 1 0 】

ポリウレタンエマルジョンには、顔料を添加することができる。この顔料はカーボンブラックとすることができる。さらに、本発明のバック電池は、カーボンブラックを添加しているポリウレタンエマルジョンにレーザーを照射して、カーボンブラックを昇華、変色して、文字、図形、記号などを表示することができる。さらに、本発明のバック電池は、ポリウレタンエマルジョンにチキソ材を添加することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明の請求項 13 のバック電池の製造方法は、有機ジイソシアネートからなる A 化合物と、少なくとも 2.05 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなる B1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する B2 化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンを素電池 2 の表面に塗布し、塗布されたポリウレタンエマルジョンを硬化させて素電池 2 の表面をプラスチック保護膜 1 で被覆する。

【 0 0 1 2 】

本発明のバック電池の製造方法は、素電池 2 をポリウレタンエマルジョンに浸漬して表面にポリウレタンエマルジョンを塗布することができる。さらに、本発明のバック電池の製造方法は、ローラーで素電池 2 の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布することができる。

【 0 0 1 3 】

さらに、本発明のバック電池の製造方法は、出力端子 3 を定位置に装着すると共に、外周面を素電池 2 の外周面に沿う形状としているホルダー 4 を素電池 2 の端部に装着した後、素電池 2 の外周面からホルダー 4 の外周面までポリウレタンエマルジョンを塗布して、素電池 2 とホルダー 4 の外周面にプラスチック保護膜 1 を接着して、プラスチック保護膜 1 でもってホルダー 4 と素電池 2 を境界部分で連結することができる。

【 0 0 1 4 】

さらに、本発明の請求項 22 のバック電池の製造方法は、出力端子 3 を定位置に装着すると共に、外周面を素電池 2 の外周面に沿う形状としているホルダー 4 を素電池 2 の端部に装着して電池のコアバック 5 とするコアバック組立工程と、チキソ材を添加してなる接着液 20 に応力を加えて液状とし、この液状の接着液 20 に少なくともホルダー 4 の一部と素電池 2 とを浸漬して素電池 2 の外周面からホルダー 4 の外周面まで接着液 20 を塗布し、この接着液 20 を硬化させてなるプラスチック保護膜 1 でもって、素電池 2 の表面を被覆すると共に、ホルダー 4 を素電池 2 に連結する工程とからなる。

【 0 0 1 5 】

接着液 20 は、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン

系接着剤とすることができる。さらに、接着液 20 は、有機ジイソシアネートからなる A 化合物と、少なくとも 2.05 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなる B1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する B2 化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むポリウレタンエマルジョンとすることができる。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するためのバック電池とその製造方法を例示するものであって、本発明はバック電池とその製造方法を以下のものに特定しない。

#### 【0017】

さらに、この明細書は、特許請求の範囲を理解しやすいように、実施例に示される部材に対応する番号を、「特許請求の範囲の欄」、および「課題を解決するための手段の欄」に示される部材に付記している。ただ、特許請求の範囲に示される部材を、実施例の部材に特定するものでは決してない。

#### 【0018】

図 1 の斜視図と図 2 の分解斜視図に示すバック電池は、素電池 2 の凸部電極 2B を設けている電極端面に、出力端子 3 を設けているホルダー 4 を固定している。このバック電池は、素電池 2 にホルダー 4 を装着してなるコアパック 5 を、図 3 に示すように、接着液 20 に浸漬して素電池 2 とホルダー 4 に接着液 20 を塗布する。接着液 20 は硬化して、素電池 2 の表面を被覆するプラスチック保護膜 1 となる。電池のコアパック 5 は、図 3 に示すように、素電池 2 を下にホルダー 4 を上にする垂直に立てる姿勢で接着液 20 に浸漬されて、素電池 2 とホルダー 4 の表面に接着液 20 を塗布する。素電池 2 は、バック電池の表面に表出する全表面、図のバック電池においては外周面と底面に接着液 20 を塗布する。ホルダー 4 は、外周面に接着液 20 を塗布する。図のバック電池は、ホルダー 4 の側面に端子窓 6 を開口しているので、接着液 20 が端子窓 6 を閉塞しないように、素電池側に接着液 20 を塗布している。

#### 【0019】

ホルダー 4 の斜視図を図 4 と図 5 に示す。図 5 は、図 4 のホルダー 4 を反対側から見た斜視図である。これ等の図に示すホルダー 4 は、図 6 と図 7 に示す分解斜視図に示すように、第 1 ホルダー 4A と、この第 1 ホルダー 4A の内側に嵌入している第 2 ホルダー 4B からなり、第 1 ホルダー 4A と第 2 ホルダー 4B の間に出力端子 3 を固定している。図 7 は、図 6 のホルダー 4 を反対側から見た斜視図である。さらに、図 8 と図 9 は、第 2 ホルダー 4B に出力端子 3 を装着した状態を示す斜視図である。図 9 は、図 8 に示す第 2 ホルダー 4B を反対側から見た斜視図である。

#### 【0020】

第 1 ホルダー 4A と第 2 ホルダー 4B はプラスチックの成形品で、出力端子 3 は金属板をプレス加工したものである。ホルダー 4 は、外側に配設される第 1 ホルダー 4A の外周面を素電池 2 の外周面に沿う形状としている。このホルダー 4 は、外周面が素電池 2 と同一平面となり、あるいはほぼ同一平面となる。図の第 1 ホルダー 4A は、接着液 20 を塗布してプラスチック保護膜 1 を付着する外周面の一部である付着部分 4a の外周形状を、プラスチック保護膜 1 を設けない非付着部分 4b よりもわずかに小さくしている。このホルダー 4 は、プラスチック保護膜 1 を剥離ないように接着できる。それは、プラスチック保護膜 1 がホルダー 4 の非付着部分 4b から突出しないようにできるからである。また、ホルダー 4 の非付着部分 4b とプラスチック保護膜 1 の表面とを同一平面にすることもできる。

#### 【0021】

第 1 ホルダー 4A は、筒状の周壁 7 の片方を閉塞して他方を開口する形状にプラスチックで成形している。周壁 7 は、素電池 2 と対向する側を開口して反対側を閉塞している。周壁 7 は、素電池 2 の外周面に沿う筒状に成形されて、その外側面を素電池 2 の外側面とほ

ば同一面としている。この第1ホルダー4Aは、端子窓6を開口している。端子窓6は、電気機器の電源端子を挿入して出力端子3に電気接続するための開口部で、内部に出力端子3を配設している。図のホルダー4は、出力端子3を内部に配設して、電気機器の電源端子をホルダー4の内部に挿入するので、バック電池の出力端子3を汚れから防止できる。また、出力端子3に金属片が接触してショートするのを防止できる。また、出力端子3をホルダー4内に配設するので、汚れや変質を防止できる特長がある。

#### 【0022】

第2ホルダー4Bは、第1ホルダー4Aの内部に嵌入される外形にプラスチックを成形している。第2ホルダー4Bは、素電池2に固定される固定部8を設けている。図の第2ホルダー4Bは、両端部分に固定部8を設けている。固定部8が素電池2に固定される構造を図10～図13に示す。図10と図11の第2ホルダー4Bは、固定部8を接着して素電池2に固定している。素電池2は、ホルダー4の固定部8を接着するための連結凹部9を電極端面に設けている。図の素電池2は、電極端面にリング溝状の連結凹部9を設けている。連結凹部9は、開口部を狭くしているアンダーカット形状としている。第2ホルダー4Bは、連結凹部9に嵌入される連結凸部10を固定部8に設けている。第2ホルダー4Bは、固定部8に設けている連結凸部10を素電池2の連結凹部9に入れて接着して、素電池2に固定される。

#### 【0023】

さらに、図12と図13に示す第2ホルダー4Bは、固定部8をリベット11を介して素電池2に固定している。リベット11を介して第2ホルダー4Bを固定する素電池2も、電極端面に連結凹部9を設けている。この連結凹部9も開口部を小さくするアンダーカット状にしている。リベット11は、素電池2の連結凹部9に挿入される筒状の外筒11Aと、この外筒11Aの内部に挿入される圧入ピン11Bとからなる。外筒11Aは、下端の外形を連結凹部9の内形にほぼ等しくすると共に、下端部を下端に向かって次第に厚くし、さらに、下端部に軸方向にスリット11aを設けている。第2ホルダー4Bは、リベット11の外筒11Aを挿入して連結する貫通孔12を固定部8に設けている。

#### 【0024】

この構造の第2ホルダー4Bは、以下のようにして素電池2に連結される。

- (1) 素電池2の電極端面に第2ホルダー4Bをセットする。
- (2) 第2ホルダー4Bの固定部8に設けている貫通孔12にリベット11の外筒11Aを挿入し、外筒11Aの下端を素電池2の連結凹部9に入れる。
- (3) 素電池2にリベット11の圧入ピン11Bを圧入する。圧入された圧入ピン11Bは、外筒11Aの下端をアンダーカット状の連結凹部9の内部で拡開して抜けないように連結する。

#### 【0025】

第2ホルダー4Bを素電池2に固定した後、第2ホルダー4Bに第1ホルダー4Aを連結する。第2ホルダー4Bは、第1ホルダー4Aに嵌入される形状に成形している。したがって、第1ホルダー4Aは、第2ホルダー4Bを嵌入して、素電池2の定位置に配設される。この位置に装着された第1ホルダー4Aは、接着して第2ホルダー4Bに固定される。また、超音波溶着して第2ホルダー4Bに固定することもできる。第1ホルダー4Aを第2ホルダー4Bに固定して、第2ホルダー4Bを素電池2に固定するバック電池は、ホルダー4をしっかりと定位置に固定できる。ただ、第1ホルダー4Aは、プラスチック保護膜1を介して素電池2に連結されるので、必ずしも、第2ホルダー4Bに固定する必要はない。

#### 【0026】

第2ホルダー4Bは、素電池2に固定される前工程で出力端子3が装着される。第2ホルダー4Bは、出力端子3を定位置に嵌着するための嵌入凹部13を設けている。図6と図7の斜視図に示す出力端子3は、電気機器の電源端子に接続される弾性挟着部3Aと、素電池2または保護素子14に接続される接続部3Bとを備える。弾性挟着部3Aは、電源端子を両側から弾性的に挟着する一対の弾性片を有する。この弾性挟着部3Aは、第2ホ

ホルダー 4 B の嵌入凹部 1 3 に嵌入されて、定位置に装着される。第 2 ホルダー 4 B は、出力端子 3 の弾性挟着部 3 A を嵌入する嵌入凹部 1 3 を設けている。嵌入凹部 1 3 は、第 1 ホルダー 4 A の端子窓 6 に対向する位置に設けられて、端子窓 6 からホルダー 4 内に挿入される電気機器の電源端子を弾性挟着部 3 A に電気接続させる。

【 0 0 2 7 】

出力端子 3 の接続部 3 B は、第 2 ホルダー 4 B の素電池側に表出するように装着される。素電池 2 の電極や保護素子 1 4 に接続するためである。さらに、接続部 3 B を素電池 2 や保護素子 1 4 に溶接するために、第 2 ホルダー 4 B は貫通孔 1 5 を設けている。この第 2 ホルダー 4 B は、接続部 3 B を電極や保護素子 1 4 に接触させる状態で、貫通孔 1 5 に溶接用の電極を挿入して、接続部 3 B を電極や保護素子 1 4 に接続する。この出力端子 3 は、第 2 ホルダー 4 B を素電池 2 に連結する。それは、接続部 3 B を素電池 2 や保護素子 1 4 に連結して、弾性挟着部 3 A を嵌入凹部 1 3 に嵌入しているからである。この構造の第 2 ホルダー 4 B は、出力端子 3 を装着する状態で素電池 2 の定位置にセットし、出力端子 3 の接続部 3 B を電極や保護素子 1 4 にスポット溶接等の方法で連結した後、接続あるいはリベット 1 1 を介して素電池 2 にしっかりと連結される。

【 0 0 2 8 】

パック電池の素電池 2 は、リチウムイオン電池、ニッケル-水素電池、ニッケル-カドミウム電池等の充電できる二次電池である。図 1 と図 2 のパック電池はひとつの薄型電池を備えている。ただし、本発明のパック電池は、素電池を薄型電池に特定せず、また素電池をひとつにも特定しない。素電池には、円筒型電池や角型電池も使用でき、また複数の素電池を直列または並列に接続することもできる。素電池の電極端面にホルダーを装着しているパック電池は、素電池の形状にかかわらず、ホルダーの外周面を素電池の外周面に沿う形状として、ホルダーと素電池の外周面を同一面ないしほぼ同一面とする。

【 0 0 2 9 】

素電池 2 は、凸部電極 2 B を設けている電極端面に位置する封口板 1 6 に安全弁 1 7 を設けている。図の素電池 2 は、封口板 1 6 の中央部分に凸部電極 2 B を設けて、凸部電極 2 B から離れた位置に安全弁 1 7 を設けている。素電池は、凸部電極に安全弁を内蔵させることもできる。安全弁 1 7 は、電池 2 の内圧が設定圧力よりも高くなるときに開弁する。開弁した安全弁 1 7 は、内部のガス等を排出して、外装缶 2 A の内圧上昇を抑制する。安全弁 1 7 は、封口板 1 6 に開口した開口部に気密に密着している破壊膜である。破壊膜は、電池の内圧が設定圧力になると破壊されて、安全弁 1 7 を開弁する。破壊膜は、設定圧力で破壊されるように、金属箔、金属箔とプラスチックフィルムの積層膜、プラスチックフィルム等である。安全弁には、破壊膜が変わって、外装缶の一部を薄く加工して破壊されやすくする構造も使用できる。

【 0 0 3 0 】

図のパック電池は、保護素子 1 4 を介して出力端子 3 を素電池 2 の電極に接続している。保護素子 1 4 は、素電池 2 に過電流が流れると電流を遮断するブレーカ、電池温度が設定温度よりも高くなると電流を遮断する PTC やヒューズ等である。保護素子 1 4 は、素電池 2 の電極端面と第 2 ホルダー 4 B との間に配設される。第 2 ホルダー 4 B は、保護素子 1 4 を収納する収納部 1 8 を電極端面との対向面に設けている。保護素子 1 4 は、一方の端子を素電池 2 の凸部電極 2 B に、他方の端子を出力端子 3 の接続部 3 B に接続している。

【 0 0 3 1 】

図のパック電池は、出力端子 3 と素電池 2 との間に保護素子 1 4 を接続している。このパック電池は、もっとも簡単な回路構成で製造コストを安価にできる。ただし、本発明のパック電池は、ホルダーに回路基板を内蔵させて、この回路基板に電子回路で実現される電池の保護回路を実装する構造とすることもできる。回路基板に実装される保護回路は、電池の過充電、過放電、過電流等を検出して電流を遮断し、さらに電池温度が設定温度よりも高くなると電流を遮断して素電池を保護できる。保護回路を実装するパック電池は、保護素子を省略することができる。保護回路で電池を保護するからである。

## 【 0 0 3 2 】

素電池 2 に保護素子 1 4 と出力端子 3 とホルダー 4 が装着されて電池のコアパック 5 が製作される。コアパック 5 は、図 3 に示すように、接着液 2 0 に浸漬されて、素電池 2 とホルダー 4 にプラスチック保護膜 1 が被覆される。接着液 2 0 には、ポリウレタンエマルジョンが適している。ポリウレタンエマルジョンを硬化させてなるプラスチック保護膜 1 は、素電池 2 とホルダー 4 への接着力が強く、しかも強靱で耐衝撃性に優れるからである。ただ、プラスチック保護膜 1 を形成する接着液 2 0 は、必ずしもポリウレタンエマルジョンとする必要はなく、たとえば溶媒タイプの 1 液性のポリウレタンや 2 液性のポリウレタン等のポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤等も使用できる。

## 【 0 0 3 3 】

プラスチック保護膜 1 に使用するポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートである A 化合物と、ポリオール混合物からなる B 1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する化合物である B 2 化合物とから生成される。このポリウレタンエマルジョンは、B 1 化合物として、少なくとも 2.05 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物を用いた架橋性ポリウレタンエマルジョンにより、極めて良好なプラスチック保護膜 1 となる。このプラスチック保護膜 1 は、被膜硬度、被膜強度、耐水性、耐温水性、耐アルコール性等の種々の物性において極めて優れた物性を示す。

## 【 0 0 3 4 】

すなわち、このポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートからなる A 化合物と、少なくとも 2.05 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなる B 1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する B 2 化合物から生成される中間生成物を、水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含む。

## 【 0 0 3 5 】

平均官能基を 2.05 以上とするポリオール混合物である B 1 化合物は、2 官能基ポリオールと 3 官能基以上のポリオールのポリオール混合物で生成することができる。この B 1 化合物は、好ましくは、2 官能基ポリオールと 3 官能基ポリオールのポリオール混合物で、平均官能基数を 2.05 ~ 2.6 とする。平均官能基数が 2.05 よりも小さいと硬化物の物性が低下して優れた特性を実現できなくなり、反対に平均官能基数が 2.6 よりも大きくなると、好ましい状態で乳化分散できなくなる。さらに、2 官能基ポリオールと 3 官能基ポリオールのポリオール混合物である B 1 化合物は、好ましくは、3 官能基ポリオールの分子量を、2 官能基ポリオールの分子量よりも少ないものとし、2 官能基ポリオールの分子量を 700 ~ 3000、3 官能基ポリオールの分子量 400 ~ 1200 とする。3 官能基ポリオールに分子量を小さいものを使用するのは、好ましい状態で水に分散して乳化させるためである。このポリオール混合物は、たとえば 3 官能基ポリオールとして  $\epsilon$ -カプロラクトン系ポリオールを使用する。

## 【 0 0 3 6 】

ポリウレタンエマルジョンには、顔料を添加してプラスチック保護膜 1 の色を調整できる。顔料は、好ましくは B 1 化合物であるポリオール混合物に混合される。さらに、B 1 化合物であるポリオール混合物に混合される顔料は、好ましくは有機顔料を使用する。この顔料には、カーボンブラックを使用することができる。ただし、ポリウレタンエマルジョンには無機顔料を添加することもでき、またポリオール混合物ではなくて反応生成物を水に乳化させているポリウレタンエマルジョンに添加して混合することもできる。

## 【 0 0 3 7 】

ポリウレタンエマルジョンは、A 化合物 1 当量に対する、B 1 化合物及び B 2 化合物の添加量を、好ましくは 0.45 ~ 1.02 当量、さらに好ましくは 0.50 ~ 0.95 当量、最適には 0.70 ~ 0.93 とする。A 化合物 1 当量に対する B 1 化合物と B 2 化合物の添加量が、少ないと反応した状態での分子量が小さくてプラスチック保護膜 1 の物性が低下し、反対に多いと反応生成物を好ましい状態で乳化、分散できなくなる。

## 【 0 0 3 8 】



以上のポリウレタンエマルジョンを硬化させてプラスチック保護膜 1 となる。このプラスチック保護膜 1 は、引張破断強度が  $800 \text{ kg/cm}^2$  以上であって、鉛筆硬度 2 H 以上の被膜にできる。プラスチック保護膜 1 の引張破断強度と硬度は、A 化合物と B 1 化合物と B 2 化合物の原料組成を調整し、あるいはこれ等の混合量を調整して引張破断強度を  $800 \sim 1500 \text{ kg/cm}^2$ 、鉛筆硬度を 3 H $\sim$ 5 H とすることができる。

#### 【 0 0 3 9 】

プラスチック保護膜 1 は、ポリウレタンエマルジョンにチキソ材を添加して能率よく塗布できる。チキソ材を添加しているポリウレタンエマルジョン等の接着液 2 0 は、コアパック 5 を浸漬して持ち上げるときに、コアパック 5 の下端に接着液 2 0 が滴のように垂れることがないからである。チキソ材を添加しているポリウレタンエマルジョンは、振動させる等の応力を加えると液状となる。応力を加えてコアパック 5 を浸漬して表面に塗布し、接着液 2 0 から引き上げて塗布された状態では応力が加わらない状態となってコアパック 5 から垂れないようにできる。チキソ材には微粉合成シリカを使用する。ただし、接着液 2 0 に添加するチキソ材には、微粉合成シリカ以外のものも使用できるのは言うまでもない。ポリウレタンエマルジョンにチキソ材として添加される微粉合成シリカの添加量は、好ましくはポリウレタンエマルジョンに含まれる水分を除く成分 1 0 0 重量部に対して、3 $\sim$ 2 0 重量部とする。

#### 【 0 0 4 0 】

さらにポリウレタンエマルジョンのプラスチック保護膜 1 は、カーボンブラック顔料を添加して塗布し、塗布された被膜にレーザー光を照射してカーボンブラックを昇華することができる。

#### 【 0 0 4 1 】

以上のポリウレタンエマルジョンは、具体的には以下のようにして製作される。このポリウレタンエマルジョンは、以下の ( 1 ) $\sim$ ( 3 ) からなる中間生成物を水中に自己乳化して分散させて得られる反応生成物からなる。

( 1 ) A 化合物 $\cdots$ 有機ジイソシアネートからなる A 化合物

( 2 ) B 1 化合物 $\cdots$ 少なくとも 2 . 0 5 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物

( 3 ) B 2 化合物 $\cdots$ 1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する化合物

#### 【 0 0 4 2 】

B 1 化合物のポリオール混合物は、2 官能基ポリオールに、2 $\sim$ 4 官能基ポリオールを混合する。好ましくは、2 官能基ポリオールに 3 官能基ポリオールを混合する。平均官能基を 2 . 0 5 以上とするポリオール混合物は、2 官能基ポリオールに 3 以上平均官能基のポリオールを混合して得られる。ここで B 1 化合物のポリオール混合物の平均官能基を 2 . 0 5 以上とするのは、平均官能基がこれより小さいと、ポリウレタンエマルジョンの反応生成物を十分に高分子化できず、これを硬化されたプラスチック保護膜 1 は未硬化となり、あるいは被膜が得られても被膜硬度、被膜強度、耐水性、耐温水性、耐アルコール性の特性が不十分で、耐熱性も悪く、被膜表面に粘性があつたりして好ましくないからである。

#### 【 0 0 4 3 】

2 官能基ポリオールに 3 官能基ポリオールを混合するポリオール混合物の平均官能基は、2 官能基ポリオールの混合部数を x 部、3 官能基ポリオールの混合部数を y 部とすると、平均官能基 =  $( 2 x + 3 y ) / ( x + y )$  となる。

#### 【 0 0 4 4 】

2 官能基ポリオールと 3 官能基ポリオールからなる B 1 化合物は、2 官能基ポリオールの分子量を 5 0 0 $\sim$ 4 0 0 0、好ましくは 7 0 0 $\sim$ 2 0 0 0、より好ましくは 8 0 0 から 1 5 0 0 とする。2 官能基ポリオールの分子量が 5 0 0 以下であると、中間生成物の粘度が高くなり、エマルジョン化が困難となる。2 官能基ポリオールの分子量が 4 0 0 0 以上で

あると、他成分との相溶性、特に B 2 化合物との相溶性が悪くなり支障がある。また、被膜強度と被膜硬度が悪くなり、耐熱性も悪くなって支障がある。

#### 【 0 0 4 5 】

B 1 化合物に使用する 2 官能基ポリオールを限定するものではないが、2 官能基ポリオールとして、例えば公知の以下のもの、及びこれら 2 種以上の混合物を使用できる。中でも、(イ)、(ハ)が、他成分との相溶性、合成系の粘度上昇の抑制、易エマルジョン化性、耐加水分解性等より好ましい。

(イ) ポリオキシポリアルキレンジオール

これは、短分子ジオールにアルキレンオキサイドの付加重合によって得ることができる。

(ロ) ポリエステル系ジオール

これは、ジカルボン酸とジオールの縮合重合によって得ることができる。

(ハ) ポリオキシテトラメチレンポリオール

これは、短分子ジオールとフランの開環重合によって得ることができる。

(ニ) カーボネート系ポリオール

これは、短分子ジオールとジアルキルカーボネートとの縮合重合によって得ることができる。

(ホ) ラクトン系ポリオール

これは、短分子ジオールにラク톤の開環重合によって得ることができる。

(ヘ) ひまし油系ポリオール

これは、ひまし油もしくはひまし油のエステル交換誘導物として得ることができる。

(ト) 液状ゴム系ポリオール

これは、ブタジエンゴムに過酸化水素の反応によって末端ヒドロキシル化によって得ることができる。

#### 【 0 0 4 6 】

ここで、ポリオキシポリアルキレンジオールを得る短分子ジオールとしては、例えば、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジブ**ロ**ピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール等を挙げることができる。

#### 【 0 0 4 7 】

2 官能基ポリオールに添加される官能基を 3 以上とするポリオールとしては、限定はしないが、例えば公知の以下のものが使用できる。

(リ) ポリオキシポリアルキレンポリオール

これは、短分子ポリオールにアルキレンオキサイドの付加重合によって得ることができる。

(ヌ) ラクトン系ポリオール

これは、短分子ポリオールにラク톤の開環付加重合によって得ることができる。

(ル) 及びこれら 2 種以上の混合物を挙げる。

中でも、(ヌ)が他成分との相溶性、易エマルジョン化性等より好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

ここで、ポリオキシポリアルキレンポリオールを得るための短分子ポリオールとしては、例えばグリセリン、トリメタノール**プロ**パン、ヘキサントリオール、ペンタ**エ**リスリトール、ジグリセリン等を挙げることができる。とくに、グリセリン、トリメタノール**プロ**パンが好ましい。短分子ポリオールの分子量は、300~1000、好ましくは500~800のものである。300以下では、中間生成物の粘度が高くなり、エマルジョン化が困難となる。また、1000以上では架橋効果が小さくなり、被膜特性の被膜強度、耐温水性、耐アルコール性、硬度に支障がある。

#### 【 0 0 4 9 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンに用いる A 化合物である有機ジイソシアネートは、例

例えば2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネートおよびその混合物(TDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート(NDI)、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート(TODI)、ポリメチレンポリフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、フェニレンジイソシアネート等の芳香脂環族ジイソシアネート、さらには、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート(水添MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソフロロジイソシアネート(IPDI)、ジメチルシクロヘキサジイソシアネート(水添XDI)等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。

これらの2種以上の混合物も使用できる。

#### 【0050】

中でも、中間生成物を水と混合する時、エマルジョンが安定化するまで、急激な水との反応を避けるのが好ましいため、低活性ポリイソシアネートが好ましく、XDI、水添MDI、HDI、IPDI、水添XDIがよく、HDI、IPDIがより好ましい。また、常温蒸気密度が低くIPDIが非結晶性でさらに好ましい。

#### 【0051】

また、B2化合物としては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等が挙げられる。また、ジアミノカルボン酸類、例えばリシン、シスチンおよび3, 5-ジアミノカルボン酸等が挙げられる。

#### 【0052】

とくに、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が好ましく、他成分との相溶性から2, 2-ジメチロールブタン酸がより好ましい。これらを実際に用いる場合には、中和剤で中和して用い、ポリウレタンポリマーに導入されたカルボン酸と塩を形成する。

#### 【0053】

中和剤としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-メチルモルホリン等の3級アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等のアルカリ類が挙げられるが、乾燥後の耐候性や耐水性を向上させるためには、揮発性の高いものがよく、トリメチルアミン、トリエチルアミンが好ましい。また、これ等は単独で、あるいは2種以上を混合して用いられる。中和剤の使用量は、B2化合物1モルに対して、中和剤を1~0.3モルとする。中和剤0.3モル以下のとき、エマルジョン化が困難となる。

#### 【0054】

B2化合物の添加量は、A化合物である有機ジイソシアネート1当量に対して、0.1~0.4当量、好ましくは0.2~0.3当量とする。有機ジイソシアネート1当量に対してB2化合物が0.1当量以下であると、エマルジョン化が困難となり、また0.4当量以上であると、プラスチック保護膜1の被膜特性、耐温水性、耐アルコール性が悪くなる。

#### 【0055】

ポリウレタンエマルジョンには、必ずしも鎖延長剤を添加する必要はないが、必要に応じて、物性を損なわない範囲において、中間生成物の合成工程での著しい粘度上昇等がない限り使用してもよい。

#### 【0056】

鎖延長剤は、中間生成物に添加してもよく、中でもジアミンは水中に入れてエマルジョン化を行ってもよい。鎖延長剤としては、前述した短分子ジオールの他に、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキシルメタン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、イソフロロジアミン等の各種ジアミン類、さらにモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアル

コールアミン類および水等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

B 1 化合物の添加量は、A 化合物である有機ジイソシアネート 1 当量に対して、たとえば 0.3 ~ 0.7 当量とする。ただし、A 化合物である有機ジイソシアネートのイソシアネート基に対する、B 1 化合物及び B 2 化合物の活性水素基との比率、すなわちイソシアネート基に対する活性水素基の当量比は、1 当量のイソシアネート基に対して、活性水素基が 0.45 ~ 1.02 当量、好ましくは 0.5 ~ 0.95 当量となるように、B 1 化合物と B 2 化合物のトータル量を調整する。1 当量のイソシアネート基に対して、活性水素基の当量が 0.45 以下であると、ポリウレタンエマルジョンの分子量が小さくなって、被膜特性と被膜強度が悪くなり、1.02 以上であると、過剰量の活性水素基で意味がなく、反応系内に添加速度が速いと、ポリウレタンエマルジョン分子量の低下を起こすのでよくない。

【 0 0 5 8 】

1 当量のイソシアネート基に対する活性水素基の当量が 0.95 に近づくと、中間生成物の粘度は急上昇するが、ゲル化を抑えることができる。これは粘度の著しい増加に伴い、ポリマー末端の活性反応基の反応進行が抑制されるからである。この反応は、水と相溶する有機溶剤中で反応させた後、水を添加して、その後有機溶剤を取り除くこともできる。得られた反応生成物は、強制的に直接水に分散させてポリウレタンエマルジョンを得てもよい。

【 0 0 5 9 】

中間生成物を乳化させる水は、反応生成物 100 重量部に対して、100 重量部以上、好ましくは 130 ~ 300 重量部、さらに好ましくは 150 ~ 250 重量部とする。100 重量部以下では、ゲル化して好ましい乳化状態のポリウレタンエマルジョンが得られない。このようにして得たポリウレタンエマルジョンは、常温下で 12 時間以上に放置して安定化させる。この状態でポリウレタンエマルジョンが放置されると、残存イソシアネート基の反応が完了すると共に、副生成物の炭酸ガスが放散される。したがって、所定の時間放置されたポリウレタンエマルジョンは、プラスチック保護膜 1 に泡が混入せず、理想的な塗膜にできる。溶剤を使用したポリウレタンエマルジョンは、真空中で脱溶剤することができる。

【 0 0 6 0 】

以上のようにして得られるポリウレタンエマルジョンは、樹脂分濃度を 40 % 以下とし、23℃における液粘度を 800 c p s 以下とするものである。より樹脂分高濃度のポリウレタンエマルジョンを必要とする場合は、さらに真空中で脱水して樹脂分濃度、液粘度を上げて使用しても支障はない。

【 0 0 6 1 】

ポリウレタンエマルジョンに使用される有機溶剤は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルのエステル系溶剤、あるいはトルエン、キシレンの芳香族溶剤、あるいはまた、メチレンクロライドのクロロ系溶剤、その他、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等のイソシアネートに対して不活性な有機溶媒を用いることができる。ポリウレタンエマルジョンは、溶剤を使用しないに越したことはないが、使用する場合は、ケトン系溶剤が水溶性でかつ真空中での脱溶剤がしやすく好ましい。

【 0 0 6 2 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンは、ウレタン化触媒を使用することができる。このウレタン化触媒には、公知のもの、具体的には、ジブチルチンジラウレート、オクチル酸鉛等の有機金属化合物、あるいはトリエチレンジアミン、N, N'-テトラメチルブタンジアミン等の有機ジアミン類を使用する。ウレタン化の反応温度は、10 ~ 120℃、好ましくは 30 ~ 80℃とする。

【 0 0 6 3 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンは、必要に応じて公知の添加剤及び助剤を添加することができる。例えば、顔料、可塑剤、難燃剤、有機及び無機充填剤、補強剤、グル化防止剤、増粘剤、粘度調整剤、帯電防止剤、界面活性剤（レベリング剤、消泡剤、分散安定剤、ブロッキング防止剤）、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

#### 【 0 0 6 4 】

また、ポリウレタンエマルジョンは、他樹脂系のエマルジョンをブレンドして使用できる。例えば、ポリウレタンエマルジョンには、アクリルエマルジョン、ポリエステルエマルジョン、ポリオレフィンエマルジョン、ラテックス等をブレンドできる。

#### 【 0 0 6 5 】

これら添加剤及び助剤は、原料成分の B 1 化合物であるポリオール混合物に混合して使用でき、染料、他樹脂系のエマルジョン等の水溶性のものはポリウレタンエマルジョンに混合してよい。これらの混合は、ボールミル、サンドグラインドミル等を用いて得られる。

#### 【 0 0 6 6 】

以上のようにして得られるポリウレタンエマルジョンは、図 3 に示す浸漬方法又は、図 1 4 に示す塗布ローラー 2 2 でコアパック 5 に塗布される。また、コアパック 5 の表面に刷毛でポリウレタンエマルジョンを塗布し、あるいはスプレーして塗布することもできる。図 1 4 の装置は、ポリウレタンエマルジョンを充填している容器 2 1 と、この容器 2 1 のポリウレタンエマルジョンに一部を浸漬している塗布ローラー 2 2 と、この塗布ローラー 2 2 を回転させる駆動機構（図示せず）と、塗布ローラー 2 2 の表面に付着されるポリウレタンエマルジョンの膜厚を調整するスクレパー 2 3 とを備える。コアパック 5 や素電池 2 は、塗布ローラー 2 2 に接触しながら回転されて、塗布ローラー 2 2 の表面に付着されるポリウレタンエマルジョンが転写される。この構造で素電池 2 やコアパック 5 にポリウレタンエマルジョンを塗布する方法は、素電池 2 を円筒型電池とするのに適している。図 1 4 の装置は、塗布ローラー 2 2 をポリウレタンエマルジョンに浸漬しているが、図 1 5 に示すように、転写ローラー 2 4 をポリウレタンエマルジョンに浸漬し、この転写ローラー 2 4 から塗布ローラー 2 2 にポリウレタンエマルジョンを転写して素電池 2 やコアパック 5 にポリウレタンエマルジョンを塗布することもできる。図 1 5 の装置は、転写ローラー 2 4 と塗布ローラー 2 2 とをスリップしないように回転させて、ポリウレタンエマルジョンを転写ローラー 2 4 から塗布ローラー 2 2 に転写する。この装置は、スクレパーを使用しないで、均一な膜厚でポリウレタンエマルジョンを塗布できる。転写ローラー 2 4 から塗布ローラー 2 2 に転写されるときに、ポリウレタンエマルジョンの膜厚が均一に調整されるからである。

#### 【 0 0 6 7 】

以上のようにして得られるポリウレタンエマルジョン（樹脂分濃度 4 0 %）の引張破断強度は、以下のようにプラスチックフィルムにコーティングして測定できる。すなわち、ポリウレタンエマルジョンを P E T フィルム上に 1 5 0  $\mu$  m 厚みでコーティングし、室温下で 1 2 時間乾燥後、さらに 8 0  $^{\circ}$  C で 3 時間乾燥すると、約 6 0  $\mu$  m 厚みの淡黄色透明フィルム状のプラスチック保護膜が得られる。このプラスチック保護膜は、鉛筆硬度 2 H 以上と硬く、しかも引張破断強度 8 0 0 k g / c m <sup>2</sup> 以上と強靱であり、しかも耐水性、耐温水性、耐アルコール性に優れたものとなる。

#### 【 0 0 6 8 】

以上のポリウレタンエマルジョンを硬化させてなるプラスチック保護膜は極めて優れた物性を示し、本発明のバック電池のプラスチック保護膜として理想的なものである。ただ、本発明のバック電池は、従来のポリウレタンエマルジョンを硬化させてプラスチック保護膜を設けることもできる。従来のポリウレタンエマルジョンに比較して、前述のポリウレタンエマルジョンがいかに優れた特性を示すかを明確にするために、前述のポリウレタンエマルジョンの実施例と、従来のポリウレタンエマルジョンを使用している実施例について詳細に説明する。本明細書において、とくにことわりのない限り、実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

## 【 0 0 6 9 】

以下のポリウレタンエマルジョンの実施例は、表 1 に示す量の A 化合物、B 1 化合物、B 2 化合物とその他のものを使用して、ポリウレタンエマルジョンを製作する。

ただし、表 1 において、A 化合物の有機ジイソシアネートである IPDI と、B 1 化合物のポリオール混合物であるポリオール (1)、(2)、(3)、(4)、(5) と、B 2 化合物である DMPA、DMBA は以下のものである。

## 【 0 0 7 0 】

A 化合物の有機ジイソシアネートである IPDI は、イソホロンジイソシアネート、ポリオール (1) は、分子量 1000、官能基数 2 のポリオキシポリプロピレンポリオール、

ポリオール (2) は、分子量 1000、官能基数 2 のポリオキシテトラメチレンポリオール、

ポリオール (3) は、トリメチロールプロパンの  $\epsilon$ -カプロラクトン開環重合から得られる分子量 305、官能基数 3 のポリオール、

ポリオール (4) は、ブタンジオールとアジピン酸の縮合重合から得られる分子量 1000、官能基数 2 のポリオール、

ポリオール (5) は、ヘキサジオールとジエチルカーボネートから得られる、分子量 1000、官能基数 2 のカーボネート系ポリオールである。

B 2 化合物である DMPA は、ジメチロールプロピオン酸、

DMBA は、ジメチロールブタン酸である。

さらに、以下の実施例は、以下の触媒、中和剤、溶剤、鎖延長剤等を必要に応じて添加している。ただし、

触媒である DBTL は、ジブチルチンジラウレート

中和剤である TEA は、トリエチルアミン、

溶剤である MEK は、メチルエチルケトン、

鎖延長剤である IPDA は、イソホロンジアミンである。

## 【 0 0 7 1 】

## 〔実施例 1〕

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却機をついた 4 ロフラスコに、溶剤である MEK を 150 部、B 1 化合物のポリオール混合物としてポリオール (1) を 126 部、ポリオール (3) を 8.3 部仕込み、その後、A 化合物の有機ジイソシアネートである IPDI を 1000 部、触媒である DBTL を 0.1 部仕込み、80℃で 3 時間反応させ、あらかじめ溶剤である MEK が 50 部、B 2 化合物である DMPA が 18 部、中和剤である TEA が 18 部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、さらに 80℃で 2 時間反応させて、液状生成物溶液を得る。

## 【 0 0 7 2 】

この液状生成物溶液に、あらかじめ溶剤である MEK が 50 部、鎖延長剤である IPDA が 15.3 部からなるアミン液を滴下したのち、1 時間鎖延長反応させる。反応終了後、水を 496 部仕込んで転相させ、その状態のまま室温で 12 時間放置して、残存イソシアネート基とセル内に浸透する過剰量の水との反応により反応を終了させる。

その後、ロータリーエバポレーターにて溶剤の MEK を除去して、中間生成物を水中に自己乳化して分散させてなるポリウレタンエマルジョン PE-1 を得る。得られる PE-1 の固形分は 35.1%、25℃における粘度 600 c p s となる。

## 【 0 0 7 3 】

実施例 2、6、7、8 は、表 1 に示す配合で、実施例 1 と同様にして PE-2、PE-6、7、8 を合成する。その合成結果は表 1 に示している。

## 【 0 0 7 4 】

## 〔実施例 3〕

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却機をついた 4 ロフラスコに、B 1 化合物であるポリオール混合物としてポリオール (2) を 113 部、ポリオール (3) を 16.5 部仕込み

、その後、A化合物の有機ジイソシアネートであるIPDIを100部、触媒であるDBTLを0.1部仕込み、80℃で3時間反応させ、あらかじめ溶剤であるMEKが36部、B2化合物であるDMPAが18部、中和剤であるTEAが13.5部からなるカルボン酸塩溶液を仕込んで、さらに80℃で2時間反応させて、液状生成物溶液を得る。

反応終了後、水を446部仕込んで転相させ、その状態のまま室温で12時間放置して、残存イソシアネート基とセル内に浸透する過剰量の水との反応により反応を終了させる。その後、ロータリーエバポレーターにて溶剤であるMEKを除去して、ポリウレタンエマルジョンPE-3を得る。PE-3の固形分は35.6%、25℃における粘度300cpsとなる。

【0075】

実施例4は、表1に示す配合で、実施例3と同様にしてPE-4を合成する。合成結果は表1に示している。

【0076】

【実施例5】

攪拌機、温度計、窒素シール管、冷却機のついた4口フラスコに、B1化合物のポリオール混合物としてポリオール(2)を94部、ポリオール(3)を25部仕込み、その後、A化合物の有機ジイソシアネートであるIPDIを100部、触媒であるDBTLを0.1部、B2化合物であるDMBAを9部仕込み、80℃で3時間反応させ、その後中和剤であるTEAを9部を混合して、液状生成物溶液を得る。

反応終了後、水を356部仕込んで転相させ、その状態のまま室温で12時間放置して、残存イソシアネート基とセル内に浸透する過剰量の水との反応により反応を終了させ、ポリウレタンエマルジョンPE-5を得る。PE-5の固形分は39.0%、25℃における粘度650cpsとなる。

【0077】

以上のポリウレタンエマルジョンを硬化させてなるプラスチック保護膜の優れた物性は以下の試験から実証される。表1において、実施例1～8で得られるポリウレタンエマルジョンをPETフィルム上に150μm厚みでコーティングし、室温下で12時間乾燥後さらに80℃で8時間乾燥して、約60μm厚みの淡黄色透明の乾式フィルム状のプラスチック保護膜1を作成し、各種物性を試験すると、以下のようになる。

表1において、鉛筆硬度は(JIS K5400)で測定し、引張試験特性は(JIS K6301 3号ダンベル)で測定し、引張試験器には島津製作所オートグラフS-500を使用し、引張速度は100mm/minで測定する。

測定結果は表1に示すようになる。

【0078】

【表1】

項目	実 施 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A化合物 有機イソシアネート IPDI (部)	100	100	100	100	100	100	100	100
B1化合物 ポリオール混合物(部)								
ポリオール(1)	126	88	—	75	—	166	—	—
ポリオール(2)	—	—	113	—	94	—	—	—
ポリオール(3)	8.3	12.4	16.5	33	25	—	—	—
ポリオール(4)	—	—	—	—	—	—	166	—
ポリオール(5)	—	—	—	—	—	—	—	166
触媒 DBTL (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B2化合物 DMPA (部) DMBA	18 —	18 —	18 —	9 —	— 9	19.8 —	18 —	18 —
中和剤 TEA (部)	18	13.5	13.5	9	9	19.8	18	18
溶剤 MEK (部)	250	250	36	45	—	500	500	500
鎖延長剤 IPDA (部)	15.3	15.3	—	—	—	25.8	25.8	25.8
分散剤 水 (部)	496	398	446	393	356	600	600	600
ポリウレタンエマルジョン 固形物 (%) 静止時粘度(cps/25℃)	PE-1 35.1 600	PE-2 37.0 750	PE-3 35.6 300	PE-4 35.6 700	PE-5 39.0 650	PE-6 26.3 300	PE-7 26.1 600	PE-8 26.3 4000
鉛筆硬度	3H	4H	4H	5H	5H	5B	6B	H
引張試験特性 破断時強度(kg/cm <sup>2</sup> ) 破断伸び率 (%)	816 280	1190 60	1450 50	1465 45	1230 50	58 600	300 130	200 50

## 【 0 0 7 9 】

表 1 から明らかなように、ポリウレタンエマルジョンのプラスチック保護膜は、引張破断強度が 8 1 6 ~ 1 4 6 5 k g / c m<sup>2</sup> と極めて強く、しかも鉛筆硬度は 3 H ~ 5 H と極めて優れた物性を示す。この優れた物性のプラスチック保護膜は、コアパックの表面に塗布されて優れた物性を示す。さらに耐水性、耐温水性、耐アルコール性も優れた物性を示す。

## 【 0 0 8 0 】

以上のようにして得られたポリウレタンエマルジョン P T - 2 を、素電池の外装缶に使用される金属板である鉄板、アルミ板、ステンレス板、さらにこれ等の金属板に加えて不飽和エステル系 F R P の表面に塗布し、常温で 4 8 時間放置してポリウレタンエマルジョンを硬化させてプラスチック保護膜とし、プラスチック保護膜の表面に、エポキシ樹脂を介して同種の板を接着して、引張せん断試験を測定すると、破断強さと破断場所は、以下の



ようになる。

【 0 0 8 1 】

( 1 ) 鉄板の破断強さは  $47.8 \text{ kg} / \text{cm}^2$  となり、エポキシと鉄板との界面から剥離する。

( 2 ) アルミ板の破断強さは  $42.7 \text{ kg} / \text{cm}^2$  となり、これもエポキシとアルミ板との界面で剥離する。

( 3 ) ステンレス板の破断強さは  $47.2 \text{ kg} / \text{cm}^2$  となり、これもエポキシとステンレス板との界面から剥離する。

( 4 ) FRPの破断強さは  $355 \text{ kg} / \text{cm}^2$  と極めて強く、エポキシ材自体が破壊する。

【 0 0 8 2 】

表 1、2 に示されるように、実施例 1 ～ 5 のポリウレタンエマルジョンは、樹脂成分中のポリオール成分に 2.05 以上の官能基を導入、すなわち架橋性を導入した新規のエマルジョンとその製法で、実施例 6 ～ 8 のものでは達成できなかった、極めて硬度が硬く、被膜強度が強いものが得られ、優れた接着性、耐水性、特に耐温水性、耐アルコール性に優れたプラスチック保護膜を与えることができる。

【 0 0 8 3 】

さらに、ポリウレタンエマルジョンは、以下のようにして顔料やチキソ材を添加しても極めて優れた物性を示す。

実施例 1 ～ 8 の製作工程において、B1 化合物であるポリオール混合物 100 重量部に対して、DOP (ジオクチルフタレート) で練った 2 重量部の顔料 (カーボンブラック 御国色素製) を添加する以外、それぞれの実施例とまったく同じ方法でポリウレタンエマルジョンを合成する。

さらに、得られたポリウレタンエマルジョン 100 重量部に対して、チキソ材として超微粉合成シリカペースト (アエロジル A3) を 16 重量部を混合して、ポリウレタンエマルジョンのチキソ状液 PT-1 ～ PT-8 を得る。チキソ状液は、静止状態ではゲル状若しくは固体状の外観を示すが、振動等を与える応力下では液体状の外観を示すことが特徴である。

【 0 0 8 4 】

この実施例において、チキソ材として使用する超微粉合成シリカペーストは、超微粉合成シリカ粉 (アエロジル A3) 40 重量部を水 100 重量部に添加してホモジナイザーで混練したものである。実施例 1-T ～ 8-T として表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

かくして得られたポリウレタンエマルジョンを図 3 に示すように容器 21 にいれ、ポリウレタンエマルジョンに振動を与えて液状にしながら、コアパック 5 を浸漬して、プライマー処理を施したアルミ製外装缶の表面に、 $70 \sim 90 \mu\text{m}$  厚みになるように塗布する。これを室温下で 12 時間乾燥した後、さらに  $80^\circ\text{C}$  で 3 時間乾燥して、プラスチック保護膜 1 とする。このプラスチック保護膜 1 は、以下の物性を示す。

【 0 0 8 6 】

この試験において、密着性試験は、「JIS K5400」に基づく基盤目テープ剥離試験とする。測定結果は、例えば  $56 / 100$  と表示する。この表示は、試験前 100 枠中の試験後 56 枠が保存して 44 枠が剥離されたことを示す。したがって、全く剥離しないものは  $100 / 100$  となり、全て剥離されるものは  $0 / 100$  となる。

【 0 0 8 7 】

耐水性試験は、水中に 4 時間放置した後、取り出したプラスチック保護膜 1 の外観評価と上記密着性試験である。耐温水性試験は、 $60^\circ\text{C}$  の温水中に 4 時間放した後、取り出してプラスチック保護膜 1 の外観評価と上記密着性試験である。耐アルコール性試験は、エタノールを塗布したガーゼを 2 つ折りにし、500 g の加重にて 100 回擦ってその外観を評価する。測定結果は表 2 に示すようになる。

【 0 0 8 8 】

【表 2】

項目	実 施 例							
	1-T	2-T	3-T	4-T	5-T	6-T	7-T	8-T
A化合物 有機シラン IPDI (部)	100	100	100	100	100	100	100	100
B1化合物 ポリオール混合物(部)								
ポリオール(1)	126	88	—	75	—	166	—	—
ポリオール(2)	—	—	113	—	94	—	—	—
ポリオール(3)	8.3	12.4	16.5	33	25	—	—	—
ポリオール(4)	—	—	—	—	—	—	166	—
ポリオール(5)	—	—	—	—	—	—	—	166
顔料 (部)	2.68	2.01	2.59	2.16	2.38	3.32	3.32	3.32
触媒 DBTL (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B2化合物 DMPA (部) DMBA	18 —	18 —	18 —	9 —	— 9	19.8 —	18 —	18 —
中和剤 TEA (部)	18	13.5	13.5	9	9	19.8	18	18
溶剤 MEK (部)	250	250	36	45	—	500	500	500
鎖延長剤 IPDA (部)	15.3	15.3	—	—	—	25.8	25.8	25.8
分散剤 水 (部)	496	398	446	393	356	600	600	600
超微粉合成シリカ <sup>®</sup> -スト(部)	122	101	111	98	94	130	130	130
ポリウレタンエマルジョン 固形物 (%) 静止時粘度(cps/25℃) 応用時粘度(cps/25℃)	PT-1 35.9 ゲル 6	PT-2 37.5 ゲル 8	PT-3 36.4 ゲル 5	PT-4 36.9 ゲル 9	PT-5 38.8 ゲル 8	PT-6 28.3 ゲル 3	PT-7 28.5 ゲル 5	PT-8 28.8 ゲル 20
密着性試験	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	100/ 100	— —	— —	— —
耐水性試験 外観 密着性試験	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	フケ 0/ 100	フケ 26/ 100	— — —
耐温水性試験 外観 密着性試験	膨潤 88/ 100	良好 92/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	良好 100/ 100	剥離 0/ 100	剥離 0/ 100	フケ 4/ 100
耐アルコール性試験 1回目擦り  100回擦り	脱色  膨潤	良好  脱色	良好  良好	良好  良好	良好  良好	溶解  —	脱色 膨潤 溶解	脱色 膨潤 溶解

## 【 0 0 8 9 】

表 2 は、チキソ材を添加しているポリウレタンエマルジョンの極めて優れた物性を示す。すなわち、密着性、耐水性、耐温水性、耐アルコール性の全ての物性において、実施例 6 ～ 8 のプラスチック保護膜を卓越する優れた物性を実現する。

## 【 0 0 9 0 】

さらに、カーボンブラックを顔料として添加しているポリウレタンエマルジョンのプラスチック保護膜は、レーザー光を照射してカーボンブラックを昇華、変色することにより、図 1 に示すように、文字、図形、記号等を表示できる。このパック電池は、プラスチック保護膜に、極めて簡単に製品の機種名や製造番号、定格等を表示できる。したがって、従来のように専用のラベルを付着したり、プリントすることがなく、製造コストを低減できる。また、カーボンブラックの変色により表示するので、経時的な変色を少なくして長期間にわたって表示できる特長もある。

## 【 0 0 9 1 】

## 【 発 明 の 効 果 】

本発明の請求項 1 と請求項 1 3 は、簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留で高品質なパック電池を多量生産できる特長がある。それは、独特の物性を示す 1 液性のポリウレタンエマルジョンを素電池の表面に塗布してプラスチック保護膜を設けているからである。素電池の表面に塗布されてプラスチック保護膜となるポリウレタンエマルジョンは、有機ジイソシアネートからなる A 化合物と、少なくとも 2 . 0 5 より大きい平均官能基を有するポリオール混合物からなる B 1 化合物と、1 個の親水性中心と少なくとも 2 個の活性水素基とを有する B 2 化合物から生成される中間生成物を水中に乳化して分散させて得られる反応生成物を含むものである。このポリウレタンエマルジョンからなるプラスチック保護膜は、素電池の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布、硬化させることにより、剥離しないように強く接着されて素電池の表面を被覆して保護する。さらに、このプラスチック保護膜は極めて強靱な被膜で素電池を保護する。このため、この構造のパック電池は、素電池の一部を外装ケースにインサートして製作される従来のパック電池のように、複雑な金型等を使用することなく、ポリウレタンエマルジョンを表面に塗布する簡単な装置で能率よく多量生産できる。さらに、ポリウレタンエマルジョンを塗布、硬化させたプラスチック保護膜は、素電池を保護する外装ケースとなるので、従来のパック電池のように素電池を別に成形したプラスチックケースに収納する必要もない。したがって、以上のパック電池は簡単かつ容易に、しかも素電池の表面をしっかりとプラスチック保護膜で保護しながら、安価に多量生産できる特長がある。

## 【 0 0 9 2 】

さらに以上のパック電池は、素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚であって、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁できる特長もある。それは、素電池の表面にポリウレタンエマルジョンを塗布、硬化させてプラスチック保護膜を接着しているからである。この状態で設けられるプラスチック保護膜は、素電池をポリウレタンエマルジョンに浸漬し、あるいはローラーでポリウレタンエマルジョンを塗布して均一な膜厚にできる。プラスチック保護膜は強靱な被膜となって素電池の表面に剥離しないように接着されるので、素電池の表面を強靱な絶縁膜で確実に絶縁する。

## 【 0 0 9 3 】

さらに本発明の請求項 2 2 のパック電池の製造方法は、簡単な製造装置を使用して、能率よく安価に高い歩留でパック電池を多量生産でき、しかも素電池の外形に誤差があっても、その表面を均一な膜厚であって、しかも薄膜のプラスチック保護膜で被覆して絶縁できる特長がある。それは、この方法が、チキソ材を添加してなる接着液に応力を加えて液状とし、この液状の接着液に少なくともホルダーの一部と素電池とを浸漬して素電池の外周面からホルダーの外周面まで接着液を塗布し、この素電池とホルダーの外周面に接着液を塗布し、この接着液を硬化させてなるプラスチック保護膜でもって、素電池の表面を被覆すると共に、ホルダーを素電池に連結しているからである。

## 【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

- 【図 1】本発明の一実施例にかかるパック電池の斜視図  
 【図 2】図 1 に示すパック電池のコアパックの分解斜視図  
 【図 3】電池のコアパックを接着液に浸漬する状態を示す断面図  
 【図 4】ホルダーの拡大斜視図  
 【図 5】図 4 に示すホルダーの背面斜視図  
 【図 6】図 4 に示すホルダーの分解斜視図  
 【図 7】図 5 に示すホルダーの分解斜視図  
 【図 8】図 6 に示す第 2 ホルダーに出力端子を装着した状態を示す斜視図  
 【図 9】図 8 に示す第 2 ホルダーの背面斜視図  
 【図 10】ホルダーと素電池の連結構造の一例を示す分解断面図  
 【図 11】図 10 に示すホルダーと素電池の連結構造を示す断面図  
 【図 12】ホルダーと素電池の連結構造の他の一例を示す分解断面図  
 【図 13】図 12 に示すホルダーと素電池の連結構造を示す断面図  
 【図 14】電池のコアパックを接着液に塗布する他の一例を示す断面図  
 【図 15】電池のコアパックを接着液に塗布する他の一例を示す断面図

## 【符号の説明】

- |               |                |                |
|---------------|----------------|----------------|
| 1 … プラスチック保護膜 | 2 A … 外装缶      | 2 B … 凸部電極     |
| 2 … 素電池       | 3 A … 弾性挟着部    | 3 B … 接続部      |
| 3 … 出力端子      | 4 A … 第 1 ホルダー | 4 B … 第 2 ホルダー |
| 4 … ホルダー      | 4 a … 付着部分     | 4 b … 非付着部分    |
| 4 a … 付着部分    |                |                |
| 5 … コアパック     |                |                |
| 6 … 端子窓       |                |                |
| 7 … 周壁        |                |                |
| 8 … 固定部       |                |                |
| 9 … 連結凹部      |                |                |
| 10 … 連結凸部     |                |                |
| 11 … リベット     | 11 A … 外筒      | 11 B … 圧入ピン    |
| 11 a … スリット   |                |                |
| 12 … 貫通孔      |                |                |
| 13 … 嵌入凹部     |                |                |
| 14 … 保護素子     |                |                |
| 15 … 貫通孔      |                |                |
| 16 … 封口板      |                |                |
| 17 … 安全弁      |                |                |
| 18 … 収納部      |                |                |
| 20 … 接着液      |                |                |
| 21 … 容器       |                |                |
| 22 … 塗布ローラー   |                |                |
| 23 … スクレパー    |                |                |
| 24 … 転写ローラー   |                |                |

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 BA08 CA04 CA22 CD05 DA01 DB04 DF01 DF02 DF11 DG02  
DG06 DG14 EA12 GA06 GA33 HA01 HA07 HC03 HC12 HC13  
HC17 HC22 HC46 HC52 HC54 HC61 HC64 HC66 HC71 HC73  
JA30 QC05 RA08 RA14  
5H040 AA03 AA07 AT02 AY06 CC01 CC11 CC20